



**BİYOÇÖZÜNÜR MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ
FARKLI ISITMA HIZLARI VE İNERT GAZ
ORTAMLARINDAKİ OKSİDASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU

**2022
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Erkan KOÇ
Dr. Öğr. Üyesi Safa POLAT**

**BİYOÇÖZÜNÜR MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI ISITMA
HIZLARI VE İNERT GAZ ORTAMLARINDAKİ OKSİDASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Erkan KOÇ
Dr. Öğr. Üyesi Safa POLAT**

**KARABÜK
Eylül 2022**

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU tarafından hazırlanan “BİYOÇÖZÜNÜR MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI ISITMA HIZLARI VE İNERT GAZ ORTAMLARINDAKİ OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Erkan KOÇ
Tez Danışmanı, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Safa POLAT
İkinci Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 29/09/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu) İmzası

Başkan : Doç. Dr. Mehmet Akif ERDEN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Erkan KOÇ (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Yüksel AKINAY (YYÜ) Çevrimiçi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Safa POLAT (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOÇÖZÜNÜR MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI ISITMA HIZLARI VE İNERT GAZ ORTAMLARINDAKİ OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Erkan KOÇ

Dr. Öğr. Üyesi Safa POLAT

Eylül 2022, 51 sayfa

Bu tez çalışmasında günümüzde yaygın kullanım alanına sahip olan magnezyum çinko alaşımlarının farklı inert gaz ortamları ve ısıtma hızlarındaki oksidasyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak döküm yöntemi ile saf Mg ve ağırlıkça %0,5 Zn, %1,5 Zn ve %2 Zn eklenerek Mg alaşımları üretilmiştir. Üretilen numunelerin kimyasal kompozisyonu, kristal yapısını ve mikroyapısını karakterize etmek için XRF, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Daha sonra bu numunelerin oksidasyon davranışlarını incelemek için ise diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analizler (TGA) gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde inert gaz ortamı olarak azot (N₂) ve Argon (Ar) gazları kullanılmıştır. Isıtma hızları ise 5 °C/dk., 10 °C/dk., 15 °C/dk. ve 20 °C/dk. olarak değiştirilirken, gaz akış hızları 1 CC ve 5 CC olarak değiştirilmiştir. Her bir parametre için yapılacak olan ısıtma işlem programı ise ilk olarak

oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar ısıtma, daha sonra bu sıcaklıkta 10 dakika bekleme ve ardından 200 °C'ye kadar soğutma olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu numunelerin karakterizasyon sonuçları üretilen numunelerin arzu edilen kimyasal bileşimlerde çinko ve magnezyum içerdiğini göstermiştir. Öte yandan termal analiz sonuçlarına göre ise saf magnezyum için 1 CC gaz akışında tüm ısıtma hızlarında özellikle bekleme esnasında olmak üzere ergime öncesi ve katılaşma esnaslarında yaklaşık %40 civarında oksitlenme meydana gelmiştir. 5 CC gaz akışında ise ısıtma hızı arttıkça oksidasyonun azalarak %10'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Argon atmosferinde yapılan analizlerde ise ısıtma hızının önemli bir etkisi olmazken gaz akış hızı arttıkça oksitlenme azalarak yaklaşık %30'dan %5'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Saf magnezyuma ağırlıkça %0.5 ile %1.5 oranlarda çinko eklendiğinde ise oksitlenme %25 civarında gerçekleşirken, %2 çinko eklendiğinde ise %2-5 civarına düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlara göre 5 CC argon gazı ile ısıtma hızından bağımsız yaklaşık %5 civarında oksitlenme meydana gelen numune üretiminin gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Sözcükler : Magnezyum, çinko, biyobozunur metal, termal analiz, döküm, oksidasyon

Bilim Kodu : 91514

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE OXIDATION OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS IN DIFFERENT HEATING RATE AND INERT GAS ENVIRONMENTS

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Biomedical Engineering**

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Erkan KOÇ

Assist. Prof. Dr. Safa POLAT

September 2022, 51 pages

This thesis investigates the oxidation behavior of magnesium-zinc alloys, which are widely used today, in different inert gas environments and heating rates. For this purpose, firstly, Mg alloys were produced by adding pure Mg and 0.5% Zn, 1.5% Zn, and 2% Zn by weight. XRF, XRD and SEM analyzes were performed to characterize the chemical composition, crystal structure and microstructure of the produced samples. Then, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed to examine the oxidation behavior of these samples. Nitrogen (N₂) and Argon (Ar) gases were used as inert gas medium in these thermal analyzes. While heating rates were changed to 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, and 20 °C/min, gas flow rates were changed to 1 CC and 5 CC. The heat treatment program for each parameter was first adjusted to be heated from room temperature to 700 °C, then to

wait at this temperature for 10 minutes, and then to cool down to 200 °C. The characterization results of these samples showed that the produced samples contained zinc and magnesium in the desired chemical compositions. On the other hand, according to the thermal analysis results, approximately 40% oxidation occurred for pure magnesium at all heating rates at 1 CC gas flow, especially while waiting, before melting, and during solidification. In the 5 CC gas flow, it was observed that as the heating rate increased, the oxidation decreased up to 10%. In the analyzes made in the argon atmosphere, it was observed that the heating rate did not have a significant effect, while as the gas flow rate increased, oxidation decreased from about 30% to 5%. When 0.5% to 1.5% by weight of zinc was added to pure magnesium, oxidation took place around 25%, while it decreased to around 2-5% when 2% zinc was added. These results concluded that the sample production with oxidation of around 5% independent of the heating rate could be realized with 5 CC argon gas.

Key Word : Magnesium, zinc, biodegradable metal, thermal analysis, casting, oxidation

Science Code : 91514

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlama, araőtırılma, yürütme ve oluşumu esnasında ilgi ve desteklerini esirgemeyen, tecrübeleri ışığında yolumu aydınlatan sayın danışman hocalarım Doç. Dr. Erkan KOÇ ve Dr. Öğr. Üyesi Safa POLAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyler esnasında yardımlarını esirgemeyen Muwafaq Mashrah'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmem için hiçbir maddi manevi desteğini benden esirgememiş olan çok değerli anneme, babama ve manevi olarak yanımda olan beni destekleyen tüm dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu süreçte her daim desteğini hissettiğim, moral ve motivasyon kaynağım sevgili eşim Nazmi Can KEBAPCI'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında yapılan test ve deneylerde kullanılan tüm laboratuvar ekipmanları için Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Malzeme Araştırma ve Geliştirme Merkezi (MARGEM) laboratuvar sorumlularına ve yönetimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI	3
2.1. MEDİKAL UYGULAMALARI.....	8
2.2. ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	11
2.3. YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYONU	14
BÖLÜM 3	17
LİTERATÜR	17
BÖLÜM 4	21
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
4.1. KULLANILAN MALZEMELER.....	21
4.2. ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ.....	21
4.3. MALZEME KARAKTERİZASYONU	24
4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ.....	27

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 5	28
DENEYSEL SONUÇLAR	28
5.1. MALZEME KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI	28
5.1.1. XRF ve XRD Analiz Sonuçları	28
5.1.2. SEM ve EDX Analiz Sonuçları	30
5.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI	32
5.2.1. Azot Atmosferi Analiz Sonuçları	32
5.2.2. Argon Atmosferi Analiz Sonuçları	35
5.2.3. Alaşımlar için Argon Atmosferi Analiz Sonuçları	37
5.2.4. DTA Analizi Sonrası Optik Mikroskop Görüntüleri	39
BÖLÜM 6	42
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.1. Atmosfer kontrollü elektrikli direnç ocağı.....	22
Şekil 4.2. Ocak ve metal sıcaklığı kalibrasyonu.	23
Şekil 4.3. Dökümün yapıldığı metalik kalıbın şematik görünümü.	23
Şekil 4.4. a) Kesme cihazı b) zımpara-parlatma cihazı.....	24
Şekil 4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) cihazı.	25
Şekil 4.6. X-Ray Floresans (XRF) cihazı.....	25
Şekil 4.7. X-Ray Difraksiyon (XRD) cihazı.	26
Şekil 4.8. Makro boyutta görüntüleme cihazı.	26
Şekil 4.9. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) cihazı. ...	27
Şekil 5.1. Alaşım numunelerinin XRD ile kristalografik analiz sonuçları.	29
Şekil 5.2. Dökümü yapılan malzemelerin SEM görüntüleri a) Saf Mg, b) Mg-0,5Zn, c) Mg-1,5Zn, d) Mg-2Zn.	31
Şekil 5.3. Saf magnezyum için azot atmosferi sonuçları a) 20°C/dk. DSC , b) 5°C/dk. DSC, c) 20°C/dk. TG, d) 5°C/dk TG.....	33
Şekil 5.4. Saf magnezyum için azot atmosferi sonuçları a) 10°C/dk. DSC , b) 15°C/dk. DSC, c) 10°C/dk. TG, d) 15°C/dk TG.	35
Şekil 5.5. Saf magnezyum için argon atmosferi sonuçları a) 20°C/dk. DSC , b) 5°C/dk. DSC, c) 20°C/dk. TG, d) 5°C/dk TG.	36
Şekil 5.6. Saf magnezyum için argon atmosferi sonuçları a) 10°C/dk. DSC , b) 15°C/dk. DSC, c) 10°C/dk. TG, d) 15°C/dk TG.	37
Şekil 5.7. Mg0,5Zn için argon atmosferi sonuçları.....	38
Şekil 5.8. Mg1,5Zn ve Mg2Zn için argon atmosferi sonuçları.....	39
Şekil 5.9. Analiz sonrası numunelerin makro görüntüleri.	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1. Alaşımların kimyasal kompozisyonları.	28
Çizelge 5.2. Alaşımların atomik konsantrasyonları.	31

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

mA	: Miliamper
kW	: Kilowatt
kV	: Kilovolt
SF ₆	: Kükürt Hekzaflorür
µm	: Mikrometre
°C	: Santigrat derece
Mg	: Magnezyum
Mn	: Manganez
Th	: Toryum
Y	: İtiryum
Si	: Silisyum
Zr	: Zirkonyum
Mg	: Magnezyum
Ag	: gümüş
Al	: alüminyum
Ar	: argon
Au	: altın
Cu	: bakır
H ₂	: hidrojen
He	: helyum
Mo	: molibden
Ni	: nikel
N ₂	: Azot gazı
Ar	: Argon

KISALTMALAR

ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi)

XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)

XRF : X-Ray Fluorescence (X-Işını Flüoresans)

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi)

DTA : Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

TS : Türk Standardı

CC : Cubic Centimeter (Santimetre Küp)

mL : Mililitre

mm : Milimetre

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Magnezyum metali çeşitli üstün özellikleriyle bilinen düşük özgül ağırlığa sahip yapısal metallere biridir ve oldukça geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Düşük yoğunluğu, yüksek özgül mukavemeti, kaynak edilebilirliğinin iyi olması, yüksek hızlarda işlenebilirliği, dökülebilirliği ve yüksek basınç atmosferine uyumlu oluşu magnezyum alaşımlarının tercih edilme sebeplerindedir. Tıp, eczacılık, otomotiv, havacılık, savunma sanayii, uzay, fotoğrafçılık gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Günümüzde özellikle biyobozunur implant üretiminde magnezyum ve alaşımları kullanılmaya başlanmıştır.

Özellikle biyobozunur malzeme olarak kullanılan magnezyum ve alaşımlarının üretiminde döküm yönteminin yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Şimdiye kadar bu amaçla yapılan üretimlerde ise numune yüzeylerinde ve iç yapılarında magnezyumun yüksek oksijen afinitesinden dolayı oksidasyonun meydana geldiği belirtilmiştir. Bu tür oksidasyon oluşumlarını engellemek amacıyla ise döküm esnasında SF₆ (Kükürt Hekzaflorür), Azot, (N₂) ve Argon (Ar) gibi koruyucu gazların kullanıldığı bilinmektedir. Bu gazlardan SF₆'nın oksidasyon miktarını oldukça önlediği ancak yüksek miktarda kullanımlarda insan sağlığı ile ilgili sorunlar başta olmak üzere pek çok çevre sorununa yol açabileceği belirtilmektedir. Bu sebeple N₂ ya da Ar gibi daha çevre dostu ve sağlık açısından sorun oluşturmayacak inert gazların kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Ancak bu tür gazların kullanımının üretim esnasındaki oksidasyonu önlemede yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bu sebeple inert gazın türü ve gaz akış hızına bağlı oksitlenme miktarının tespitine yönelik literatürde oldukça kısıtlı miktarda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda ise bahsi geçen konunun kapsamlı bir şekilde incelenmediği gözlenmiştir. Bu sebeple saf magnezyum ve alaşımlarının N₂ ve Ar gaz ortamlarındaki gaz akış hızı ve ısıtmaya bağlı oksidasyon

miktarlarında meydana gelen değişikliğin literatüre kazandırılması oldukça önem arz etmektedir.

Bu öngörüler ışığında literatürdeki eksikliğin giderilmesi amacıyla öncelikle saf Mg ve ağırlıkça yaklaşık %0,5, %1,5 ve %2 civarında Zn eklenerek magnezyum çinko alaşımları üretilmiştir. Üretilen numunelerin ilk olarak kimyasal kompozisyonları, kristallografik analizleri ve atomik konsantrasyonları karakterize edilmiştir. Daha sonra her bir numunenin oksidasyon davranışını incelemek üzere oda sıcaklığından 700°C'ye kadar ısıtma daha sonra bu sıcaklıkta 10 dk. bekleme ve ardından 200°C'ye kadar soğutma olacak şekilde termal analizler gerçekleştirilmiştir. Aynı ısıtma programı ile 1 CC ve 5 CC akış hızlarında, 5, 10, 15 ve 20°C/dk. ısıtma hızlarında bu analizler tekrar edilmiştir. Koruyucu gaz atmosferi olarak N₂ ve Ar gazları kullanılmıştır. Değiştirilen bu parametreler neticesinde ortaya çıkan sonuçlar grafik haline getirilmiştir. Daha sonra bu grafiklerden her bir numunenin ısıtma ve gaz akış hızına bağlı olarak hangi aşamada ve ne kadar oksitlendiği belirlenmiştir. Sonuçlar literatürde yapılan çalışmalar ile kıyaslanarak saf magnezyum ve alaşımların oksidasyon davranışı, inert gazın türü, ısıtma hızı, gaz akış hızı ve alaşım elementi miktarına bağlı olarak değişimleri tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI

Magnezyumun hayatımıza girişi 1755 yılında Joseph Black adındaki kimyacının magnezya (MgO) içerisindeki yeni bir element olan magnezyumu keşfetmesiyle olmuştur. Magnezya bir çeşit beyaz kayadır [1]. 1808 yılında İngiliz kimyacı Sir Humphrey Davy elektroliz yöntemi ile magnezyum sülfattan (MgSO₄) magnezyumu ayırtmış bu nedenle de magnezyumun kâşifi olarak kabul edilmiştir [2,3]. Takip eden yıllarda magnezyum ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça artmış ve özellikle 1868 yılında gereken ilgiyi Almanya'da bulmuştur. 1940 yılında Northrop XP-56 adındaki uçak ilgi çekici şekilde neredeyse tamamı magnezyum metali kullanılarak üretilmiştir. Böylece magnezyum 2. Dünya Savaşı sırasında popülerlik kazanmış fakat bu popülerliğini savaş sonlarına doğru yitirmiştir [4].

Savaş yılları sonrasında Volkswagen firması Beetle isimli aracının yapımında magnezyumun alaşımlarından oluşan parçalar kullanmıştır. Böylece dünya üzerinde magnezyum üretimi yeniden ilgi çekici hale gelmiş ve artmıştır. 1974 yılında Volkswagen firması yaklaşık olarak 50.000 tonluk üretim gerçekleştirmiştir [5]. Takip eden yıllarda magnezyum ve alaşımları el arabası, elektrikli testere, raf sistemleri ve teneke kutu üretimlerinde kullanılmıştır. Teneke kutu üretimleri yapılırken alüminyum (Al) elementi magnezyumu güçlendirici olarak kullanılmış bu da alüminyumun magnezyuma alaşım elementi olarak kullanılmasının önünü açmıştır. Amerika, Kanada, Avrupa ülkeleri, Çin ve Hindistan gibi ülkeler sivil alanda magnezyumun kullanımına hız kazandırmışlardır [6].

Magnezyum doğada metal formda bulunmayan, periyodik cetvelde toprak alkali metallere ait olan 2A grubu 3. periyot elementidir. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ elektron dizilimine sahiptir ve bu sebeple +2 değerliğe sahiptir. Atomik hacmi $14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ olup atom çapı $0,32 \text{ nm}$ 'dir. Sıkı paket hekzagonal kristal yapıdadır. Magnezyum metali tek başına

değilse bile alaşımları yani başka metallere oluşturulan karışımları her alanda sıkça kullanılan önemli bir elementtir. Magnezyum en hafif metallere biri olması sebebiyle oldukça önem kazanmıştır [7]. Aynı zamanda insan vücudunda bulunan katyonlardan biri olan magnezyumun erime noktası oldukça dūřüktür [8]. Darbe direncinin yüksek olması, işlenebilirliği, özgül ağırlılığının dūřük olması gibi olumlu özelliklerin yanı sıra elektromanyetik dalgalara karşı koruma sağlaması ve titreşim sönümlenme gibi pek çok özelliği vardır. Ayrıca geri dönüştürülebilir bir malzemedir [9].

Magnezyum metalinin son yıllarda popülerliğini arttıran en önemli başlıca özellikleri şunlardır:

- Bütün metallere arasında en dūřük özgül ağırlılığa sahip olması
- Basınçlı döküme uygun olması
- Yüksek mukavemet özellikleri göstermesi
- Dūřük elastisite modülüne sahip olması
- Kontrollü atmosfer ortamında iyi kaynak edilebilirliği
- Tokluk
- Sınırlı soğuk işlenebilirlik
- Yüksek kimyasal etkileşim
- Yüksek hızlarda tornalama ve delme işleminin yapılabilmesi

Tıp, uzay, mikro-elektronik ve otomobil endüstrisi için en cazip malzemelerden biri olan magnezyumun tercih edilme sebepleri mükemmel darbe direncine sahip olması ve üstün fiziko-mekanik özellikler göstermesidir. Saf magnezyumun özgül ağırlılığı dūřüktür ve ısıya karşı dirençli değildir. Ayrıca mukavemeti dūřüktür [10].

Magnezyumun olumsuz bir özelliği olarak başta agresif ortamlarda korozyon direncinin dūřük olması gelmektedir. Bu sebeple magnezyum ile alaşım oluşturan elementlerin bu özellikleri iyileştirmesi beklenir. Yani magnezyumun alaşımları saf haline kıyasla ısıya dayanıklı, korozyon direnci, mukavemeti ve sürtünme direnci yüksek olmalıdır [11]. Kimyasal olarak en aktif yapıya sahip metallere biri olan magnezyum ve alaşımları yüksek korozyon hassasiyetine sahiptir. Öyle ki atmosferde, sulu ortamlarda hatta asidik, alkali ve nötr çözeltilerde bile kötü korozyon direnci

magnezyumun yaygın kullanımını zorlaştırmaktadır [12]. Magnezyum içeren alaşımlar aşınmaya bağlı olarak biyolojik bozunmaya uygun olduğundan son zamanlarda tıp mühendisliği alanında kardiyovasküler ve ortopedik uygulamalarda umut verici olmuştur. Uzun süreli tedavi gerektirmeyen kemik travmalarında kullanılacak geçici iskele görevi gören vidalarda magnezyum alaşımları kullanılmaktadır. Biyobozunur özelliğe sahip olan magnezyum alaşımlarının bu alanda kullanılması özellikle gelişim çağında olan çocuklarda implantların zamanla oluşan kalıcı hasarlarının en aza indirgenmesini sağlamaktadır [13].

Magnezyum alaşımlarını isimlendirirken genellikle ASTM tarafından belirlenen sistem kullanılmaktadır. Bu sistemde üç ana kademeye göre isimlendirme yapılır. İlk olarak alaşımda kullanılan elementlerin simgeleri kullanılır. İkinci olarak alaşım içerisinde kullanılan malzemelerin yuvarlatılmış yüzdeleri belirtilir. Son kademedeki ise aynı ana kimyasal yapıda bulunan yani ilk iki kademedeki aynı isimlendirmeye sahip alaşımların ayrımı yapılır [14]. Örneğin; AZ31C, %3 Alüminyum ve %1 Çinko içermektedir ve bu alaşımın üçüncü tür kompozisyonudur.

Magnezyum alaşımlarının kullanımı, otomotiv sektöründe otomobillerin yapısal özelliklerini değiştirmeden büyük oranda azaltabilmektedirler. Ancak magnezyumun korozyon direncinin düşük olması, özellikle dış ortamlarda kullanımını zorlaştırmaktadır. Kimyasal aktivitesinin yüksek oluşu, aşınma direncinin düşüklüğü ve sürünme direnci pek çok alanda kullanılmasına engel teşkil etmektedir. Sulu ortamlardaki korozyon direncinin kötü olması sebebiyle yağmur suyu ya da yağış suyu gibi suların teması halinde elektrolit hale gelir ve anodik element korozyona uğrar [15]. Bu durum özellikle havacılık gibi hassasiyet gerektiren uygulamalarda hayati bir önem taşımaktadır. Havacılık sektöründe korozyona dayanıksız parçaların kullanımı oldukça kontrollü olmalıdır. Magnezyum ve alaşımları hafiflikleri sebebiyle havacılıkta oldukça öne çıkmış olsalar da yanıcı olmaları büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Yüzeylerine koruyucu amaçlı herhangi bir kaplama işlemi yapılmadığında, korozif ortamda beyaz renkte noktalar ve hatta kümecikler şeklinde korozyona uğramaktadırlar. Alaşımların yüzeylerinde oluşan oksit-karbonat filminin korozif olmayan ortamlarda bile yeteri kadar korozyon koruması sağlayamadığı

bilinmektedir [10]. Bu özellik her ne kadar dezavantaj gibi görünse de tıp alanında biyobozunur malzeme olarak magnezyumun kullanımını oldukça artırmıştır.

Magnezyum alaşımları 1930'lu yılların sonunda ve 1950'lerde oldukça fazla üretilmiş ve üretimde kullanılmıştır. Son 50 yılda bu alaşımlar ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça artmıştır. Yapılan çalışmaların çoğu özellikle alüminyum ve çelik üzerine yoğunlaşmıştır. Günümüzde plastik malzemelerin hafifliği ile birlikte dayanım özelliklerinin daha iyisini karşılayabilen Mg alaşımlarının kullanımı bu alaşımların yeniden araştırma konusu olmasına neden olmuştur [4].

Magnezyum alaşımları yapısal (structural) ve yapısal olmayan (nonstructural) birçok çeşitli uygulamada kullanılmaktadır. Mg alaşımlarının yapısal uygulamaları otomotiv, endüstriyel makineler, el aletleri, ticaret sektörü ve uçak-uzay sanayisini kapsamaktadır. Yapısal olmayan uygulamaları ise alüminyum [16,17], çinko [18], kurşun [19], demir dışı metallerle alaşımlama elementi olarak kullanılması, nikel ve bakır alaşımlarının üretiminde [20], demir-çelik sektöründe desülfüratör olarak kullanılmasıdır [21]. Ayrıca organik kimyada Grignard reaksiyonunda (Halojenalkanların metal hidrürle indirgenmesi) kullanılır. Gri dökme demir dökümünde dökümden önce magnezyum ve alaşımları potaya katılır ve bu sayede dökme demirin toklu ve sünekliği artırılır. Başka bir sektör olarak fotoğraf banyolama işleminde dağlamaya verdiği hızlı ve kontrollü tepkiden dolayı magnezyum kullanılır [22].

Magnezyumun başlıca alaşım elementleri [23]:

- Alüminyum (Al): Alaşım elementlerinin en çok kullanılanıdır. Basınçlı döküm alaşımlarının temel yapısını oluşturur. Dökümlerinin yapılması oldukça kolaydır. Zayıf termal stabiliteye sahip olmalarından dolayı sürtünme dirençleri oldukça sınırlıdır. Dayanım özellikleri genel olarak iyidir ve optimum dayanım, süneklik kombinasyonunu göstermektedirler.
- Çinko (Zn): Genellikle alüminyum, nadir toprak elementleri, zirkonyum ve toryum ile birlikte alaşımlandırılan yaygın alaşım elementlerinden biridir.
- Silisyum (Si): AS21 ve AS41 alaşımları ile sınırlıdır. Ergimiş alaşımların akıcılığını artırır.

- Mangan (Mn): Çoğunlukla yalın olarak kullanılmazsa da alüminyum gibi başka elementlerle birlikte kullanılır. En önemli özelliği korozyon direncini ve akma dayanımını arttırmasıdır. Ağırlıkça %1-1,5 oranında kullanılır.
- Kalsiyum (Ca): Maliyeti oldukça ucuz, dayanımı ise yüksektir. Saçların haddelenmesi işleminde kullanılır.
- Lityum (Li): Lityum magnezyumun yoğunluğunu düşüren tek alaşım elementi olmakla birlikte dayanımı azaltır fakat süneklikte ve elastisite modülünde iyileşmelere yol açar.
- Nadir toprak elementleri: Genellikle kullanım amacı sıcaklık yükseldiğinde dayanımı iyileştirmektir.
- Gümüş (Ag): Yaşlandırma sertleşmesini iyileştirmek için kullanılır. Toryum ve nadir toprakları içeren alaşımların yüksek sıcaklık dayanımını arttırır.
- Toryum (Th): Döküm yapılmasını iyileştirmek için kullanılır. Sürünme direncini 350°C'ye kadar çıkarmaktadır. Fakat radyoaktif olduğu için tercih edilmemektedir.
- İtiryum (Y): Nadir toprak elementleri ile birlikte kullanılır ve sürünme direncini 300°C'ye çıkarır.
- Zirkonyum (Zr): Çözünmüş haldeki zirkonyum tane inceltmek amacıyla kullanılmaktadır. Nadir toprak elementleri ile birlikte sıkça kullanılan çinko itiryum, toryum gibi elementler ve bunların karışımları ile birlikte de kullanılmaktadır. Ancak mangan ve alüminyum ile birlikte kullanılması uygun değildir çünkü her iki element ile de kararlı bileşikler oluşturmaktadır. Alüminyum ve manganın yanı sıra eriyik halde demir, karbon, silisyum, oksijen, azot ve hidrojenle de kararlı bileşikler oluşturmaktadır.

Magnezyumun özellikle alüminyum ve çelikle alaşımlandırılmış hali maliyeti yüksek olmasına rağmen otomobil sektöründe kullanımı oldukça fazladır. Mg-Al-Zn (AZ91) alaşımları daha iyi dayanım ve döküm özellikleri gösterdiğinden otomobil parçaları üretilirken sıklıkla tercih edilmektedir. AZ91 alaşımının yüksek yumuşaklık ve darbe etki direncine sahip olmasına rağmen gerilme kuvveti düşüktür. Mg-Al-Mn (AM50 ve AM60) yüksek darbe dayanımına sahiptir. AM alaşımları genellikle tekerlek, direksiyon, koltuk iskeleti yapımında kullanılır. AZ alaşımları genellikle bilgisayar, telefon, otomotiv ve havacılık alanlarında kullanılır. AE42 alaşımları yüksek sıcaklık

gerektiren servis koşullarında taşıma elemanı ve motor elemanı olarak kullanılır. WE43 alaşımları genellikle vites kutularında kullanılır [18,24].

Magnezyum alaşımlarının avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Magnezyum alaşımlarının dezavantajları [25]:

- Elastisite modülünün düşük olması
- Soğuk şekillendirilebilmedeki zorluklar ve tokluk
- Sınırlı yüksek dayanım ve sürünme direncinin yüksek sıcaklıklarda düşmesi
- Katılaşmada derece yükseldikçe kendini çekmesi
- Kimyasal reaktifliğinin yüksek olması

Magnezyum kompozitleri genellikle matrisi metal ve alaşımlarından, takviye elemanları ise seramik malzemelerden seçilen oldukça yüksek mekanik ve fiziksel özellik gösteren malzemelerdir. Takviye malzemesinin seçimi istenilen elastisite, çekme mukavemeti, termal kararlılık, maliyet, ergime sıcaklığı ve yoğunluk gibi özelliklere bağlıdır. Silisyum Karbür (SiC), Titanyum Karbür (TiC), Alümina (Al₂O)₃, Karbon nano-tüpçükler (CNT), Bor Karbür (B₄C) ve fiber en çok kullanılan takviye malzemeleridir [26,27].

2.1. MEDİKAL UYGULAMALARI

Biyomedikal mühendislik alanında biyomalzemeler oldukça önemli bir yere sahip olmakla birlikte en önemli kullanım alanları insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmektir. Kullanılan biyomalzemelerin biyouyumlulukları kullanıldıkları süreçte gerekli olan vücut sistemine uygun cevap verebilme yetenekleri, çevre dokular üzerinde bıraktıkları etki ve bu dokuların fonksiyonları üzerindeki etkileri, iltihap oluşturmaları gibi konuları içermektedir. Biyomalzemeler dört ana grupta incelenir. Bunlar, biyometaller, biyoseramikler, biyopolimerler ve biyokompozitlerdir. Metalik biyomalzemeler kas ve iskelet sistemi için en iyi uyum gösteren biyomalzemelerin başında gelmektedir [28].

Kristal yapıları, sınırlı ani yüklemelere karşı dayanımlarının yüksek oluşu, güçlü metalik bağlara sahip olmaları sebebiyle metaller ve metal alaşımları ortopedik

uygulamalarda, yüz ve çene cerrahisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat biyometaller vücut içerisinde sıvı, kan teması ve metabolik faaliyetler sonucunda korozyona uğramaktadırlar. Korozyona uğrayan biyometaller zayıflayarak açığa çıkan korozyon ürünleri de doku içerisindeki hücrelere zarar vermektedir. Bu nedenle kullanılacak metal seçilirken kimyasal bileşimi, yüzey yapısı, esnekliği, aşınması, direnci, elektriksel davranışı gibi birtakım özellikler göz önünde bulundurulmalı ve dikkate alınmalıdır. Kullanılacak biyomalzemenin vücut içinde ve dışında biyolojik güvenilirliğinin test edilmesi, korozyon sonucu meydana gelen atıkların kişinin biyolojik yapısı açısından uyumunun gerekli ortamlar oluşturularak çeşitli deneyler ile tespit edilmesi oldukça büyük önem taşır [29,30].

Magnezyum biyouyumlu mekanik, kimyasal özellikleri ve biyobozunur oluşu sebebiyle son yıllarda medikal alanda çok büyük ilgi uyandırmış ve en çok tercih edilen biyomalzemeler arasında üst sıralarda yerini almıştır. Özellikle biyobozunur özelliği ile ilgi uyandıran magnezyum ameliyat sonrası kemik vidaları ve çeşitli protezlerin yapımında sıklıkla kullanılmaktadır. Doğal olarak iyon halinde insan vücudunda bulunan magnezyum birçok metabolik reaksiyonda ve biyolojik mekanizmada yer almaktadır. Çelik, titanyum ve platin gibi malzemeler gerek sertlikleri gerek maliyetleri ile dezavantajlı olduklarından ve kemik iyileşmesini olumsuz yönde etkileyebileceklerinden ayrıca operasyon ile çıkarılmaları gerektiği için bu işlemin riskli oluşundan dolayı magnezyum insan vücudunda biyobozunur malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde sert doku onarımları, kemik cerrahisi, ortopedi ve dişçilikte magnezyum metali ve alaşımları sıklıkla kullanılmaktadır [31].

Magnezyum ve alaşımları kolaylıkla korozyona uğrarlar ancak bu durum diğer metallerde olduğu gibi vücut için herhangi bir tehdit oluşturmaz çünkü korozyon sonucu açığa çıkan bileşenler biyolojik ortam ile uyumludur ve bununla birlikte doğal metabolizma sonucu kolaylıkla vücuttan atılırlar. Bu nedenle Magnezyum ve alaşımları biyouyumlu ve biyogüvenli biyomalzemelerdir. Magnezyum 19. Yüzyılda implant malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca metalik dental tel, damar için bağlayıcı ve açıcı konnektör olarak da kullanılan magnezyum ortopedik uygulamalarda da sıklıkla kullanılmaktadır. Yapılan son çalışmalarda magnezyum

alaşımları içeren biyopolimerler kullanılarak yapılan tedavilerde yeni kemik oluşumunun da çok ve çabuk olduğu gözlemlenmiştir [32].

Nadir toprak elementlerinin alaşımlarından olan WE43 alaşımı biyobozunur damar stenti için geliştirilen ilk biyobozunur magnezyum alaşımıdır ve herhangi bir deri hasarına sebep olmamıştır [33]. AZ31, AZ91, WE43 ve LAE442 gibi diğer magnezyum alaşımları da üzerinde çalışılan diğer ticari seçeneklerdir ve yapılan denemeler neticesinde deride herhangi bir olumsuz lezyon göstermemişlerdir. Ayrıca saf magnezyum da sıklıkla biyobozunur implant malzemesi olarak tercih edilmektedir. Çoğu magnezyum alaşımı medikal uygulamalar için tasarlanmış olup bazıları vücutta potansiyel sorunlara yol açmıştır. Örneğin AZ91 alaşımlarının barındırdığı alüminyum iyonlarının vücutta bulunan inorganik fosfat ile birleşmesi fosfat eksikliğine neden olmaktadır. Ayrıca vücutta yükselen alüminyum konsantrasyonu Alzheimer hastalığı ile ilişkilendirilmiştir. Nadir toprak elementlerinin vücuda girişi ise hepatoksisite oluşturmaktadır. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda Mg-Mn, Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-RE gibi ikili alaşımlar geliştirilmiş ve medikal uygulamalarına başlanmıştır. Magnezyum alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılması hemoliz, kemik erimesi ve hızlı korozyon sebebiyle mekanik özelliklerinin düşmesi sebebiyle sınırlanmış bu da yüzey kaplama metotlarının geliştirilmesi ve kullanılmasına sebep olmuştur [34].

Magnezyum metali

- Bozunma hızının iyi kontrol edilmesi
- Olumlu biyolojik davranışlar göstermesi
- Üstün mekanik özelliklere sahip olması
- Kemik dokusuna en yakın elastisite modülüne sahip olması
- Kemik dokusuna yakın yoğunluğa sahip olması
- İkinci ameliyat gerektirmeden vücuttan uzaklaştırılması

gibi özellikleri nedeniyle yeni nesil implant malzemesi olarak ilgileri üzerine çekmektedir. Ayrıca seramik biyomalzemelere göre daha büyük kırılma tokluğuna, plastik malzemelere göre ise daha yüksek mukavemete sahiptirler. Sonuç olarak magnezyum alaşımları hali hazırda medikal sektörde kullanılsa da geliştirilmesi gerekmektedir [35].

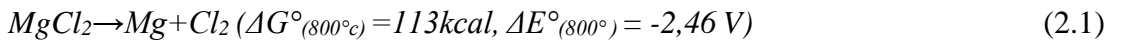
2.2. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Magnezyum metali doğada serbest halde bulunmaz fakat bileşikleri olan ve yer kabuğunda kayaç oluşturan tipteki minerallerde zengin miktarda bulunmaktadır. Magnezyum dünya üzerinde en çok bulunan elementler arasında olup sekizinci sırada bulunmaktadır. Özellikle yer kabuğunun %3,5'lik kısmı MgO içermektedir [36].

Deniz suyu, doğal tuz yatakları magnezyumun bileşikleri açısından oldukça zengin kaynaklardır. Dünya üzerindeki denizlerde bulunan toplam magnezyum rezervi $2,1 \times 10^{15}$ tondur. Ayrıca hidrotermal kaynaklardan da magnezyum elde edilebilmektedir.

Magnezyumun üretiminde başlıca iki metot kullanılmaktadır. Bunlardan ilki magnezyum klorürün elektrolitik redüksiyonu veya manyezitin termal redüksiyonudur. Elektrolitik yöntemle magnezyum klorür ve türevleri olan tuzlardan elektroliz ile magnezyum elde edilebilmektedir. Elektrolitik prosesler sırası ile Dow, Magnola, Dead Sea, Australian Magnesium, Bolzano prosesleridir.

Düşük sıcaklıkta yeterli elektrolit iletkenliğinin elde edilebilmesi için klorlu tuzlar (CaCl_2 , KCl , MgCl_2 , NaCl , LiCl) kullanılır. Elektroliz için gereken sıcaklık yaklaşık 750°C 'dir. Anot materyali olarak karbon, katot materyali için ise çelik kullanılır. Magnezyum demir ile alaşım oluşturamadığı için elektroliz kabı çeliktendir [37].



Eşitlik (2.1)'de verilen tepkimede magnezyum ve klorürün tekrar bileşik oluşturmasını önlemek için anot ve katodu ayıran seramik diyaframlar ya da magnezyumdan daha az yoğun elektrolit sıvılar kullanılır, böylece magnezyum dibe çöker ve ayrıştırılması kolay olur. Bu düşük yoğunluklu elektrolit için en uygun seçenek LiCl 'dir. Fakat LiCl oldukça pahalı olduğundan kullanılması çok tercih edilmemektedir [37].

Magnezyumun üretiminde kullanılan termik prosesler ise karbotermik redüksiyon, karpit (CaC_2) ile redüksiyon, alüminatermik redüksiyon, silikotermik redüksiyon

magnatherm prosesi ve pidgeon prosesidir. Kullanılan kaynak ve kaynağın konumu saf magnezyumun rafine edilmesinde izlenecek yöntemin belirlenmesinde oldukça etkilidir [38].

Magnezyum ve alaşımları diğer metallerde olduğu gibi dövme ve döküm ile şekillendirilebilir özelliğe sahiptirler. Özellikle yüksek basınçlı döküm yöntemi en sık tercih edilen döküm yöntemi olmakla birlikte kum kalıba döküm yöntemi ise daha ağır parçaların dökümünde tercih edilmektedir. Magnezyumun yüksek basınçlı döküm yöntemiyle eldesi özellikle hafifliğin arandığı yerlerde kullanılır. Fotoğraf makineleri, optik aletler, laptop kasaları, vites kutuları ve tekstil sektöründe kullanılan paketleme makinelerinin üretiminde kullanılan magnezyumun eldesi için yüksek basınçlı döküm yöntemi kullanılır. Ülkemizde magnezyum oksit üretimi uzun zamandır yapılabılırken metalik magnezyum üretimi yapılmaya son yıllarda başlanmıştır [39].

Magnezyum mükemmel dökülebilirlik kabiliyetine sahiptir. Ayrıca geri dönüşüm proseslerine sahip olması sebebiyle magnezyum ve alaşımlarının hurda değeri vardır ve dökümden arta kalan parçalar, pres iskartaları, talaşlar ya da ömrünü tamamlamış parçalar geri dönüşümle değerlendirilebilmektedir. Basınçlı döküm yöntemi yüksek üretim kapasitesine sahip olduğundan ve bu yöntemde parçaların hızlı soğuma özelliği olduğundan dolayı oldukça sık kullanılmaktadır. Hızlı soğuma özelliği sebebiyle ince taneli yapılar oluşmaktadır. İnce taneli yapılar gözenekliliğe yol açabilmektedir. Gözenekli yapılar üretilen parçayı dayanım, ısıl işlem uygulama ve kaynak edilebilirlik açısından uygunsuz duruma getirebilmektedir. Bu yüzden basınçlı döküm düşük viskozitedeki ince cidarlı parçaların üretimi için kullanılan ideal bir yöntemdir. AE, AM, AS, AZ serilerinin üretiminde basınçlı döküm ticari olarak kullanılmaktadır. Elektronik parçalarından otomobil şanzıman kapaklarına varana kadar birçok parça basınçlı döküm ile üretilmektedir. Genellikle yüksek üretim hacimlerinde aynı tip parça imalatları yapılırken basınçlı döküm yöntemleri kullanılmaktadır [40].

Basınçlı döküm kendini tekrarlama esasına dayalı kalıplama yöntemi olup yüksek basınç ortamında ergimiş durumda olan metalin çelikten yapılmış bir kaba enjeksiyonu yapılması olarak tanımlanmaktadır. Parçanın soğuma hızı bir o kadar önemli olmakla birlikte mümkün olan en kısa sürede çevrim sağlanmaktadır. Magnezyum

alaşımının basınçlı dökümünde en önemli noktalardan biri ergimiş metalin hava ile olan temasının kesilmesidir. Çünkü ergimiş magnezyum herhangi bir önlem alınmazsa hava ile temas ettiğinde ekzotermik bir reaksiyona girerek alev alır ve bu reaksiyon kontrol altına alınamayacak kadar tehlikeli olabilmektedir. Bu nedenle SF₆, BF₃, SO₂ gibi koruyucu gazların kullanılması gerekli olmaktadır. Basınçlı dökümde magnezyum alaşımının üretimi için sıcak kamaralı ve soğuk kamaralı olarak adlandırılan iki yöntem kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımının dökümünde en büyük dezavantaj yüksek oksidasyon oluşumudur [7].

Son dönemlerde kompozit malzemelerin ilgi çekici hale gelmesiyle birlikte magnezyum matrisli kompozit malzemeler üretilmeye başlanmıştır. Magnezyum matrisli kompozitler sıvı faz ve katı faz üretim yöntemleriyle üretilmektedir. Magnezyum metal matrisli kompozitler katı faz üretim yöntemleri ile üretildiğinde daha ince tanecikli mikroyapı, yarı kararlı fazda ve daha üstün mukavemet özellikler sergileyen parçaların üretilirliği gibi avantajlar sağlamaktadır. En büyük dezavantajları ise parça kalınlığının sınırlı olması, düşük kırılma tokluğu, düşük süneklik ve yüksek işlem maliyetidir [41].

Sıvı faz üretim yöntemleri başlıca sıkıştırma döküm, infiltrasyon [42,43], spray döküm [44], parçalı ergime [45] biriktirme proseslerinden oluşur. Sıkıştırma döküm, üretilmiş preformların kısa fiberler ya da partiküllerle hazırlanmasına dayanır ve oluşan preformlar yalnızca belirli bir sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmaktadır. Preform boyutuyla 20 cm yüksekliğe kadar sınırlıdır. Maliyeti oldukça yüksek olur aşırı takviye hasarına sahiptir. Karıştırma döküm Mg alaşımları ve Mg-MMK üretimleri için kullanılmaktadır. Ergimiş metalik matrise takviye elemanı ilave edildikten sonra karıştırılması ve ardından döküm işleminin gerçekleştirilmesi prensibine dayanır. En büyük avantajları maliyetinin düşük olması, büyük miktarlarda bulk malzemelerin üretimine olanak sağlaması ve karmaşık parça üretimine müsait olmasıdır. Dezavantajı ise takviye elemanı ile matris arasında aşırı ara yüzey reaksiyonlarının oluşmasıdır. İnfiltrasyon, takviye fazının sahip olduğu poroz yapının bir kalıp içinde tutulması ve erimiş metalik malzeme ile infiltre edilmesi prensibine dayanır. Spray döküm, metal alaşımların ergitilmesi ve takviye elemanları ile karıştırılarak damlacıklar şeklinde preformlar üzerinde biriktirilmesidir. Parçalı ergime biriktirme, spray döküm ile

basıncılı döküm yöntemlerinin birleşimidir. İnert gaz ortamında aşırı ısıtma yapılarak gerçekleştirilir [46].

Katı faz prosesleri magnezyumun erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. En genel yöntemi toz metalürjisidir. Ana malzeme ile tozlar farklı yöntemlerle karıştırılır ve preslenme, sinterlenme ve ekstrüzyon dövme haddeleme gibi ikincil prosesler uygulanmaktadır. Farklı matris ve takviyelerin kullanımına uygundur. Ara yüzey reaksiyonları oluşturmamaktadır. Ancak işlem maliyeti yüksektir ve kompleks şekillerin üretimi oldukça zordur [47].

Türkiye’de 2014 yılında MÜGE projesiyle helikopter platformlarında kullanılmak üzere yorulma mukavemeti yüksek olan hafif dişli kutusu parçalarına ihtiyaç duyulmuş ve bu parçaların üretilmesi için magnezyum alaşımlarının kum kalıba döküm yöntemiyle imal edilmesi ve ısıl işleme tabi tutulduktan sonra mekanik işleme şekillendirilmesi üzerinde çalışılmıştır [48].

2.3. YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYONU

Oksijen içeren atmosferde tepkimeye giren magnezyum ve alaşımları yüzeyinde magnezyum oksit (magnezya) oluşur.

Bu kimyasal tepkime eşitlik (2.2)’de verilmiştir [49].



Magnezya yapı olarak yüzey merkezli kübik kafes yapıya sahip olmakla birlikte Mg iyonları tüm oktahedral bölgelere yayılmıştır. Yüksek ergime noktasına sahip olan MgO ısı yalıtkanı olarak kullanılabilir. MgO çok yüksek olmayan sıcaklıklarda Mg alaşımlarına havadaki oksidasyona karşı az miktarda koruma sağlayabilir. Sulu çözeltilerde kimyasal olarak kararlı olmadığından dolayı korozyon miktarını artırır.

Magnezyum hava ile temas ettiğinde aktif olan bir metaldir, bu yüzden ısıtma sırasında yüzeylerinde oksit film tabaka oluşabilir. Magnezyum alaşımlarının oksitlenmesi yangın oluşumuna yol açar ve işleme esnasında yüzey bozulması oluşturabilirler. Magnezyum oksit bazı uygulamalar için faydalı olsa da termal oksidasyona karşı

koruma sağlamamaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu Czerwinski, magnezyum oksidin düşük sıcaklıklarda amorf olduğunu düşünmüş fakat daha yakın zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda kristalli olma olasılığının daha yüksek olduğu saptanmıştır. MgO'nun yapısı o kadar gevşektir ki bu yüzden yüksek sıcaklıklarda daha fazla oksidasyonu engelleyici bir bariyer görevi görememektedir [50,51].

Magnezyum ve alaşımları yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında okside olmaları en büyük problemdir. Bu oksidasyonun kinetiği ve mekanizması maruz kalma sıcaklığına ve süresine bağlıdır. 20°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan termogravimetrik analizlerde ihmal edilebilecek ağırlık artışları ile kaydedilen koruyucu oksidasyonun yanı sıra kompakt oksit film oluşumu gözlemlenmektedir. Yapılan çalışmalarda Mg alaşımlarının oksidasyon kinematiği oda sıcaklığındayken ilk periyotlarda hızlıyken sonradan ikinci periyotta neredeyse sabit bir büyüme gösterdiği izlenmiştir. Bu büyüme artan oksijen basıncı ile azalma göstermektedir. 200°C altındaki sıcaklıklarda yapılan termogravimetrik analizlerde göz ardı edilebilir bir ağırlık artışına sebep olan koruyucu oksidasyona oksit film tabakası oluşumu eşlik etmektedir. Bu koruyucu tabakanın oluşumu yavaş kafes difüzyonunu zorlayan hızlı Mg^{+2} kationlarının taşınması için kolay yolların bulunmamasına dayanmaktadır. Sıcaklık 400°C'ye çıktığında dış oksit yüzeyinde yeni ve daha ağır bir tabaka oluşumu gözlenmektedir. Ergime noktasına gelindiğinde ise alaşım elementlerinin ergime sıcaklıkları farklı olduğundan daha seçici bir reaksiyon gerçekleşir [52].

Magnezyum elementinin alaşımlanması oksidasyon davranışını etkilemektedir. Genellikle Sn, Ni, Cu, Ag gibi ana alaşım elementlerinin ilaveleri Mg bazlı alaşımların oksidasyon hızını arttırırken Al elementinin etkisi daha komplekstir ve konsantrasyonuna bağlıdır. Magnezyumun oksidasyon hızını azaltan elementler genellikle reaktif nadir toprak elementleridir. Oksidasyon hızı alaşım elementinin türünden etkilenebildiği gibi mikro yapıdan ve atmosferik gaz ortamından da etkilenir [53].

Magnezyum alaşımları sıklıkla döküm yöntemleri kullanılarak üretilmektedir ve bu alaşımlar çeşitli alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Magnezyum alaşımları döküm esnasında oluşan oksit filmlerden olumsuz şekilde etkilenmektedir.

Magnezyum sıvı fazda çok kolay oksitlenebildiği için oksit film tabakaları döküm sırasında sıvının içine girebilmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında oksitlenmenin malzemenin özelliklerini olumsuz etkilediğini görebilmekteyiz [54].

Yüksek sıcaklıkta Mg ve alaşımlarının üzerini kaplayan oksit film tabaka parçalanarak akan sıvı ile birlikte döküm yapılan kalıbın içerisine girebilmektedir. Kalan sıvı koruyucu oksit tabakanın kaybolması sebebiyle yeniden oksitlenmektedir ve oksit film tabaka yeniden oluşmaktadır. Sıvının içine giren oksit tabaka yeniden çözünmeyeceği için katılaşma sonrası dökümü yapılan parçanın içinde kalmaktadır [45].

Sıvı içine giren oksit film tabakası zararlı değilmiş gibi görünerek ihmal edilse de malzemenin mekanik özelliklerini ciddi şekilde etkilemektedir. Wang 2009 yılında yaptığı bir çalışmada AZ91 alaşımının hem basınçlı döküm yöntemiyle hem de atmosfere açık grafit kalıplara döküm yöntemiyle üretilmiş parçaların dayanım özelliklerini gözlemlemiş ve basınçlı dökümle dökülen numunelerin hızlı soğumadan dolayı daha yüksek dayanım özellikleri gösterdiğini kanıtlamıştır. Ayrıca grafit kalıplara dökülen parçalar 10 kat daha az uzama değerleri sergilemiştir. Bu durumun sebebi yüksek sıcaklıkta oluşan oksit film tabakaların sıvının içerisine girmesiyle açıklanmıştır [54].

BÖLÜM 3

LİTERATÜR

Şimdiye kadar yapılan incelemelerde magnezyum ve alaşımlarının kullanım alanından üretimine kadar pek çok bilgi verilmiştir. Tez çalışmasının bu kısmında ise magnezyum ve alaşımlarının oksidasyonuna yönelik yapılmış olan çalışmaların özetleri verilmiştir. Bu bilgiler ışığında literatürdeki yapılan çalışmalar incelenerek özet bilgiler verilmiştir.

Dong Lee AZ31 alaşımının yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışına ağırlıkça %0.3 Ca ve CaO eklentisinin etkisini incelemiştir [55]. Yaptığı bu çalışmada saf AZ31'in ısıtma işlemi esnasında SF6 gibi çevreye zararlı herhangi bir koruyucu kullanmadıklarında 450 °C ile 650 °C arasında oksitlenme meydana geldiğini gözlemişlerdir. Ancak alaşıma CaO eklentisi yaptıklarında ise döküm esnasında yüzeyde ince film tabakası şeklinde CaO oluştuğu ve bu tabakanın AZ31'in oksidasyonunu önemli derecede engellediği sonucuna varmışlardır. Ayrıca başlangıçta eklenen Ca ve CaO bileşenlerinin ise döküm esnasında AZ31 alaşımı içinde bulunan Al ile reaksiyona girerek tane sınırları etrafında Al₂Ca oluşumunu meydana getirdikleri gözlenmiştir.

Qiyang Tan ve arkadaşları Mg-9Al-1Zn alaşımına Be ve Ca elementleri ekleyerek oksidasyon direncini incelemeyi amaçlamışlardır [56]. Elde ettikleri sonuçlara göre en yüksek oksidasyon direncini ağırlıkça 60 ppm Be ve 1 ppm Ca eklentisi ile elde etmişlerdir. Öte yandan yine aynı elementlerle fakat sadece ağırlıkça %0,5 Ca eklentisi ile daha pahalı ve zararlı olan Be'den daha olumlu sonuçlar elde ettiklerini ifade etmişlerdir. Yüzey incelemelerine yönelik yaptıkları araştırmalarda ise Be elementinin MgO ile birleşerek, Ca elementinin ise CaO/MgO bileşenlerinden oluşan ince bir tabaka meydana getirerek oksidasyonu önlediğini ifade etmişlerdir. Yaptıkları bu

incelemeleri hava atmosferinde 5 saat bekleme süresinde elde etmişlerdir.

Luoyi Wua ve Zhong Yang Mg-2,1Gd-1,1Y-0,82Zn alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını termogravimetrik analiz ile incelemişlerdir [57]. Elde ettikleri sonuçlara göre sıcaklık arttıkça kütle artışının da arttığını gözlemişlerdir. Ayrıca koruyucu oksidasyon tabakası meydana gelene kadar yüzeyde hızlı bir oksitlenme ve bunun ardından süresiz bir şekilde makro kusurlar oluştuğunu gözlemişlerdir. Ancak Gd ve Y'den oluşan alaşım elementi ile oksitlenme meydana gelip ince film tabakası oluşunca oksijenin içeriye girişi engellenerek oksidasyonun önlendiğini ifade etmişlerdir. Hatta kroze içindeki bu alaşımın 1003 K sıcaklıkta 120 dereceye kadar beklemesi sonucunda alevlenme ya da yanma meydana gelmediğini de ifade etmişlerdir.

Xiaowen Yu ve arkadaşları Mg-Y alaşımına Zn ekleyerek yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışını incelemişlerdir [58]. Deneylerini Mg-3Y alaşımına ağırlıkça %0, %0,5, %1, %1,5, %2,5 ve %3,5 oranlarda Zn ekleyerek kuru hava ortamında 500-530 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Oksidasyon sonrasında yüksek Mg-3Y-2,5Zn alaşımında oranda Y_2O_3/MgO kompozisyonundan oluşan kompozit film tabakası meydana geldiğini belirtmişlerdir. Aynı bu alaşımlardan en çok Y_2O_3 oluşumunun Mg-3Y-Zn alaşımında meydana geldiğini de tespit etmişlerdir. Öte yandan %1-2,5 arasında Zn eklentisinin Y_2O_3 oluşumunda faydalı olduğu sonucuna varmışlardır. Bunun dışında Zn miktarının %2,5'ten daha fazla olması durumunda ise Y_2O_3 oluşumunun azalarak ZnO oluşumunun arttığı ve bunun da yüzeyde oluşan oksidasyon filminin bozunmasına ve Mg-Y alaşımının oksidasyon direncinin azalmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Gol'dshleger ve Amosov oksijen-argon karışımında tekli magnezyum parçacıklarının oksidasyonu ve yanmasını deneysel olarak incelemişlerdir [59]. Magnezyumun yüksek sıcaklıkta oksidasyonunun bir diyagramı oluşturmuşlar ve oksit filmin yapısal özellikleri ile yüksek sıcaklıkta oksidasyonun makro kinetiği ve farklı oksidasyon rejimleri arasındaki geçiş mekanizmaları arasında bir ilişki kurmuşlardır. Ancak kurdukları matematiksel model ve elde ettikleri sonuçlar ile magnezyumun yanma ve oksit film oluşturma mekanizmasının anlaşılacağı sonucuna varmışlardır.

Medvedev ve arkadaşları oksijen atmosferinde magnezyum alüminyum alaşımının oksidasyon davranışını incelemişlerdir [60]. Bu amaçla DSC ve TG analizleri gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre 450 °C civarında yaklaşık %40 kütle artışı meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca meydana gelen oksit tabakasının ya oksidasyonu ilerlemeyi engellediği ya da malzemeyi tamamen bozmaya yönelik davranış sergilediğini de ifade etmişlerdir. Öte yandan farklı koşullarda gerçekleştirdikleri analiz sonuçlarına göre meydana gelen oksidasyonun ortamdaki inert gaz atmosferine, sıcaklığa ve alaşım türüne bağlı değişim gösterdiğini belirtmişlerdir.

Chunlong Cheng ve arkadaşları Mg-Al alaşımların erime ve tutuşma başlangıç sıcaklıkları ile sonrasında meydana gelen ürünlerin yüzey morfolojisini anlamak için incelemeler yapmıştır [61]. Analizleri 5°C/dakika ısıtma hızında ve hava atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Mg-Al alaşımlarının yanmasının buhar fazında gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Alaşım içinde oluşan β -Mg₁₇Al₁₂ intermetalik fazının ise alaşımın erime sıcaklığını düşürerek piroliz/gazlaştırma sürecini etkilediğini belirtmişlerdir. Bu faz miktarı arttıkça erime sıcaklığının ise düşerek gaz fazına geçişin çoğaldığı ve bu sebeple yanmanın da daha fazla gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Alaşım içindeki Al miktarı arttığında ise yanmanın katı fazdan sıvı faza doğru geçtiğini belirtmişlerdir.

Changcheng Liu ve arkadaşları üç farklı magnezyum alaşımının hava atmosferinde 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarındaki ve hava atmosferindeki oksidasyon davranışlarını gerçekleştirdikleri DTA TG analizleri ile % kütle artışını tespit ederek incelemişlerdir [62]. Alaşım olarak incelemek üzere AZ31, WE43 ve ZE10 alaşımlarını seçmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre ZE10'un kütle artışının AZ31 ve WE43'ten sırasıyla %17 ve %18 daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca bu alaşımlardan en düşük erime sıcaklığının da ZE10 olduğu ve ısıtma hızına bağlı erime başlangıç sıcaklığının tüm alaşımlarda artış gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Şimdiye kadar yapılmış olan bu çalışmalarda magnezyumun yüksek sıcaklık davranışını incelemek için genel olarak magnezyuma farklı alaşım elementlerini ekleyerek incelemelerde bulunmuşlardır. Bu incelemelerde genel olarak malzeme

yüzeyinde içerisine eklenen alaşım elementlerinden oluşan oksit tabakaları meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri sonuçlara göre ise bu oksit tabakalarının magnezyumun oksidasyonunun ilerlemesini önlemede önemli bir avantaj sağladığını da gözlemişlerdir. Yapılan bu çalışmaların pek çoğunda hava atmosferi kullanılmıştır. Ancak inert gaz olarak kullanılan azot ve argon gazlarının farklı ısıtma hızı ve gaz akış hızlarındaki davranışlarına yönelik parametrelerin optimizasyonu üzerine ayrıntılı incelemeler yer almamıştır. Gerçek üretim koşulları dikkate alındığında bu parametrelerin incelenerek optimize edilmesi gerektiği bir aşıkardır. Bu tez çalışmasında ise bahsi geçen bu eksiklerin giderilmesi amacıyla azot ve argon gazları ile farklı ısıtma ve gaz akış hızlarında saf magnezyum ve çinko eklenmiş magnezyum alaşımlarının oksidasyon davranışları incelenmesi amaçlanmıştır. İncelemeler oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar ısıtma, daha sonra bu sıcaklıkta 10 dakika bekleme ve ardından 200 °C'ye kadar soğutma programlarında gerçekleştirilmiştir. İner gaz ortamı olarak azot ve argon atmosferleri kullanılmış ve 1 CC ile 5 CC gaz akış hızlarında 5-10-15-20 °C/dakika ısıtma hızlarında analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların DTA ve TG grafikleri çizilmiş ve ısıtma programının hangi aşamalarında oksidasyonun meydana geldiği sistematik olarak tespit edilmiştir. Öte yandan bu sonuçlar şimdiye kadar yapılan çalışmalarla kıyaslanarak literatüre kazandırılmıştır.

BÖLÜM 4

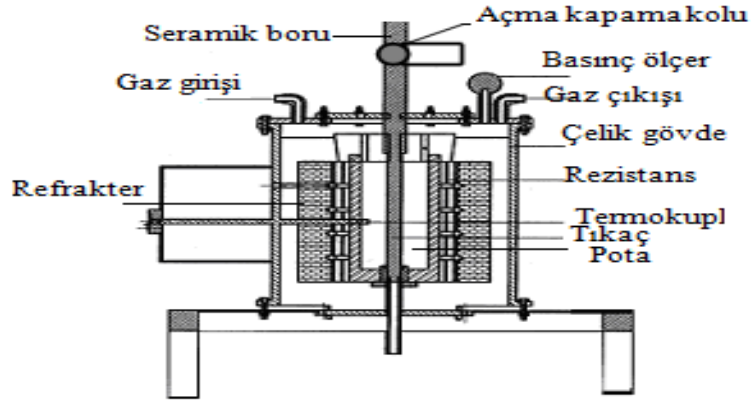
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. KULLANILAN MALZEMELER

Deneysel olarak yapılan olan incelemelerde %99 saflıkta magnezyum ve çinko alaşımları kullanılmıştır. Alaşımların üretimleri elektrikli ocakta grafit pota ve argon inert gazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve alaşımlar çelik kalıplara dökülerek hazırlanmıştır. Bu alaşımların oksidasyon davranışları için gerçekleştirilen DTA ve TGA analizleri alümina krozeler ile %99.95 saflıkta azot ve argon gazları ile yapılmıştır.

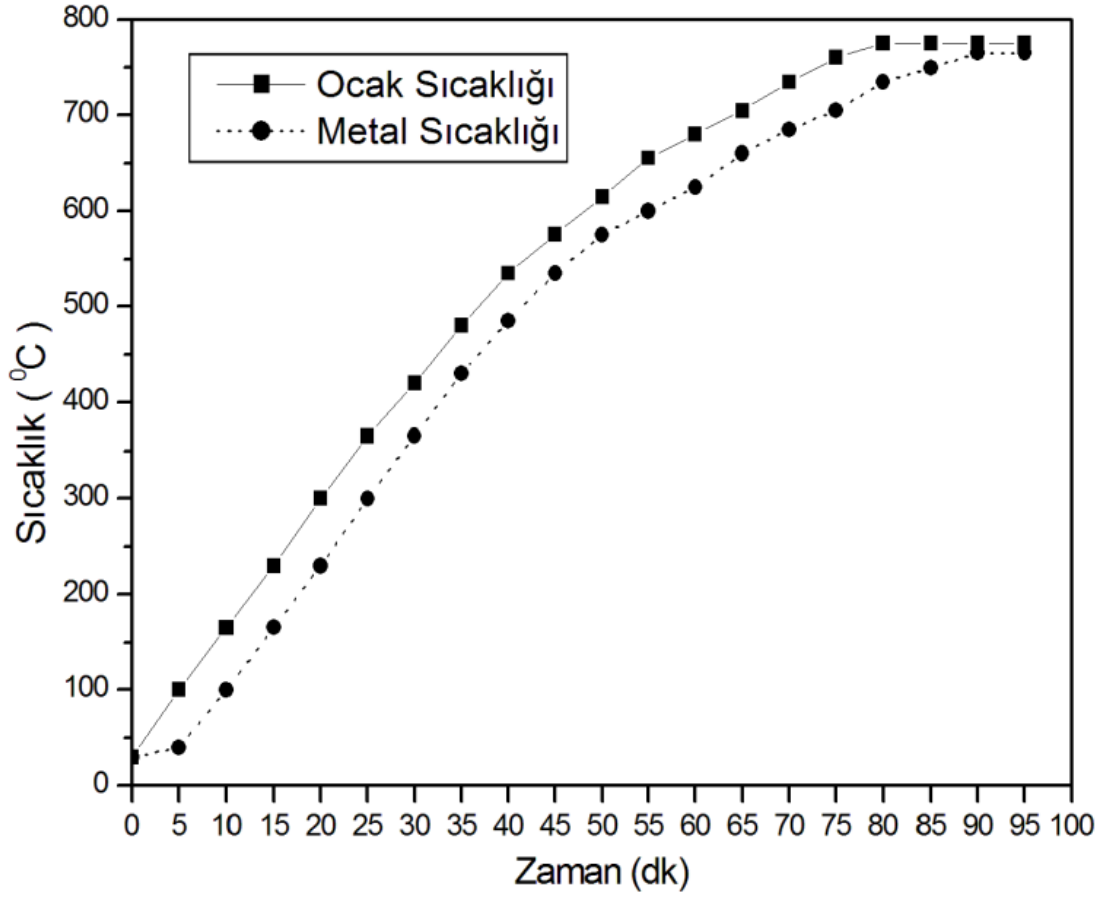
4.2. ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ

Magnezyum alaşımlarının ergitme işlemi ve dökümü yapılırken özel yapım, 1100°C sıcaklığa kadar dayanabilen atmosfer kontrollü elektrikli direnç ocağı kullanılmıştır. Şekil 4.1 bu ocağın şematik bir gösterimi verilmiştir. Bu ocağın dış gövdesi 340 mm çapta çelik malzeme kullanılarak yapılmış ve içerisi 170 mm çapında refrakter tuğla kullanılarak kaplanmıştır. Çelik gövde ile refrakter malzeme arasında izolasyon sağlanması için dolgu malzemesi kullanılmıştır. Ocak içerisindeki sıcaklığın ölçülmesi için termokupl, sızdırmazlık elde etmek için ise üst kapağa dairesel conta yerleştirilmiştir.

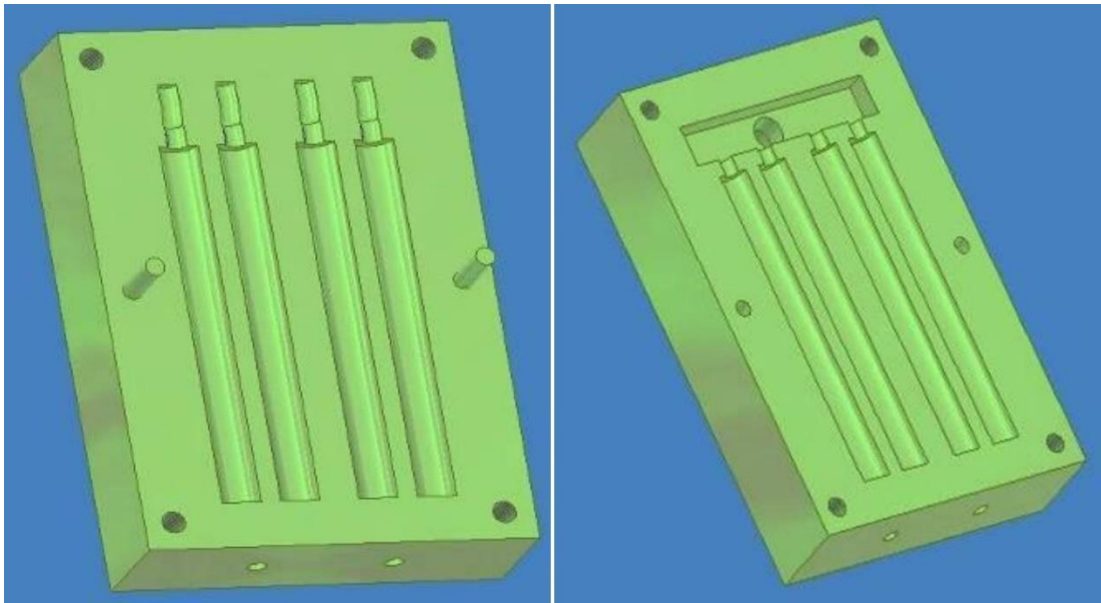


Şekil 4.1. Atmosfer kontrollü elektrikli direnç ocağı.

Alaşımın üretimi 2 kg kapasiteli grafit pota içine magnezyum ve çinko metallerinin yerleştirilmesi ve daha sonra potanın da fırına yerleştirilmesi ile başlamıştır. Bu işlemlerin ardından Şekil 4.2’de verildiği gibi pota ve metallerin sıcaklıkları kontrol edilerek ısıtılmış ve 750 °C’ye ulaşıldığında ise ergime sağlanmıştır. Bu esnada oksidasyonun engellenmesi için ortama argon gazı verilmiştir. Ergime tamamen gerçekleşmesi için yaklaşık 60 dakika boyunca bu sıcaklıkta beklenmiştir. Bu esnada Şekil 4.3’te verilen çelik kalıplar kül fırında 250 dereceye kadar ısıtılmış ve döküm için hazırlanmıştır. Daha sonra bu kalıplar potanın altına yerleştirilmiş ve ergimiş sıvı metalin çelik kalıba dökümünü yapmak için potanın altındaki delik açılarak akması sağlanmıştır. Böylece döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalıp içindeki sıvı metalin katılaşmasının ardından yaklaşık 30 dakika soğuması beklenmiş ve daha sonra kalıp açılarak alaşımlar elde edilmiştir. Böylece alaşım numunelerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir.



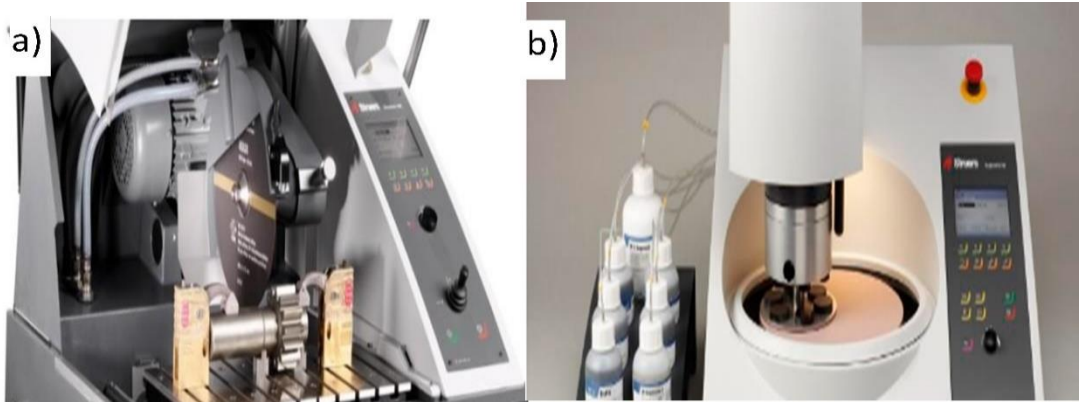
Şekil 4.2. Ocak ve metal sıcaklığı kalibrasyonu.



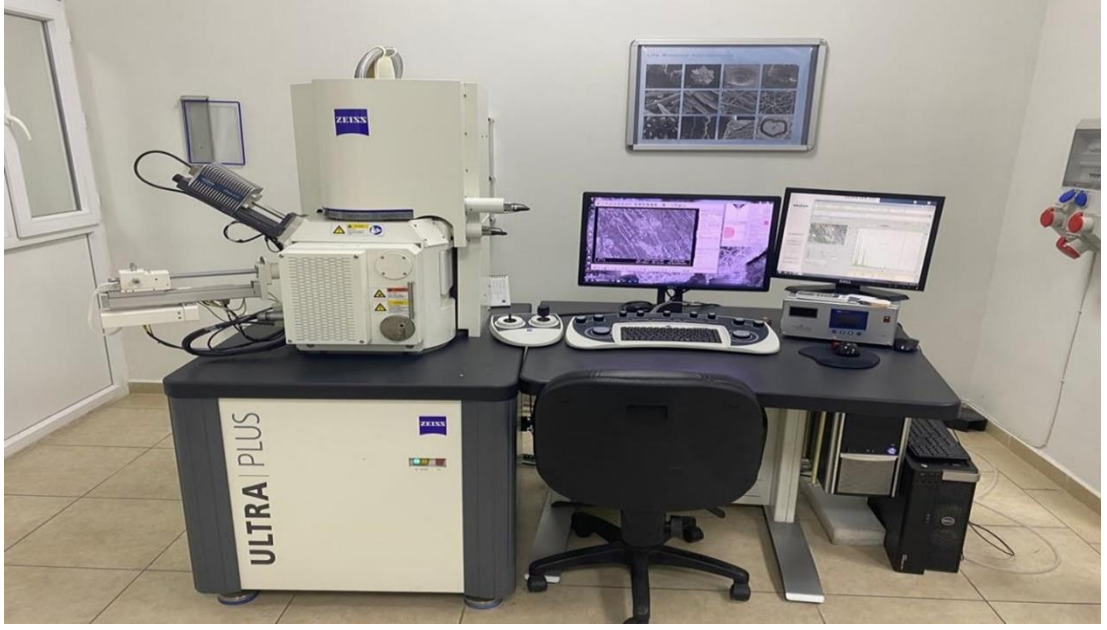
Şekil 4.3. Dökümün yapıldığı metalik kalıbın şematik görünümü.

4.3. MALZEME KARAKTERİZASYONU

Üretilen numunelerin karakterizasyonu için ilk olarak metalografik numune hazırlama işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla öncelikle her bir numune Şekil 4.4 a'da verilen Struers marka Discotom-100/-10 kesme cihazı ile kesilmiştir. Daha sonra bu numuneler zımparalama ve parlatma için Şekil 4.4 b'de verilen Struers marka CitoPress-15 cihazı ile bakalite alınmış ve ardından Struers marka Tegramin-20 cihazı ile 90° paralel hatlarda 180-2000 grit aralığında SiC zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanmıştır. Daha sonra deiyonize su ile temizlenerek, 0.3µm alümina solüsyonu ile parlatılmış ve tekrar etanol ile temizlenmiştir. Numunelerin içerdiği fazların gözlemlenebilmesi için 5g pikrik asit, 6.5mL asetik asit, 20 mL distile su ve 100mL etanolden oluşan pikral solüsyonu kullanılmıştır. Metalografik işlemlerin ardından Carl Zeiss ULTRA PLUS marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 4.5) kullanılarak her bir alaşımın mikroyapısal incelemeleri yapılmıştır. Gözlenen fazların kimyasal bileşimleri SEM cihazına entegre Enerji Dağıtım Spektroskopisi (EDS) dedektörü ile değerlendirilmiştir. Her bir alaşımın kimyasal bileşimi aynı zamanda 4kW Rodyum tüplü Rigaku Primus II-WD-XRF spektrometresi (Şekil 4.6) kullanılarak ayrıntılı olarak belirlenmiştir. Ayrıca her bir numunenin kristal yapı analizleri, 40 kV ve 40 mA'da 15-90° aralığında sabit monokromatörlü Cu bazlı X-ışını kullanılarak Rigaku Ultima IV X-ışını kırınım (XRD) cihazı (Şekil 4.7) ile yapılmıştır. Bunların dışında örneklerin DTA sonrası numunelerin yüzeylerinin makro görüntüleri Nikon ECLIPSE MA200 (Şekil 4.8) ile alınarak incelenmiştir.



Şekil 4.4. a) Kesme cihazı b) zımpara-parlatma cihazı.



Şekil 4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.



Şekil 4.6. X-Ray Floresans (XRF) cihazı.



Şekil 4.7. X-Ray Difraksiyon (XRD) cihazı.



Şekil 4.8. Makro boyutta görüntüleme cihazı.

4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ

Döküm numunelerinin ergitme sırasındaki oksidasyon davranışı, STA7300 (Şekil 4.9) cihazı ile diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz (DTA-TGA) ile incelenmiştir. Analizler için gaz tipi azot ve argon olarak değiştirilmiştir. Isıtma hızı 5-10-15-20 °C/dk. ve gaz akış hızı 1-5 CC olarak değiştirilmiştir. Saf Mg ve Mg-(0,5-1,5-2)Zn alaşımlarını belirtilen koşullar altında sistematik olarak analiz etmek için bir iş akışı algoritması oluşturulmuştur. Bu algoritmaya göre ilk olarak saf Mg ile başlanarak 1-5 CC azot gaz akışında 5 °C/dk ısıtma hızında analizler yapılmıştır. Aynı analizler argon gazı ile benzer şekilde 1 ve 5 CC akış hızlarında ayrı ayrı 10-15-20°C/dk. ısıtma hızlarında da gerçekleştirilmiştir. Her iki gaz türü için de ısıtma hızı ve gaz akış hızlarının etkisi incelenmiş ve en optimum parametre belirlenmiştir. Bu parametreye göre 10 °C/dakika ısıtma hızında argon atmosferinde 1 ve 5 CC gaz akış hızlarında alaşım numunelerine de analizler gerçekleştirilmiştir. Böylece ilk aşamada saf magnezyumun azot ve argon gazı kıyaslaması yapılmış ardından ısıtma hızı ve gaz akış hızlarının etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada ise argon atmosferinde farklı gaz akış hızlarında alaşım elementi olan çinkonun farklı miktardaki etkisi de incelenmiştir.



Şekil 4.9. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) cihazı.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. MALZEME KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

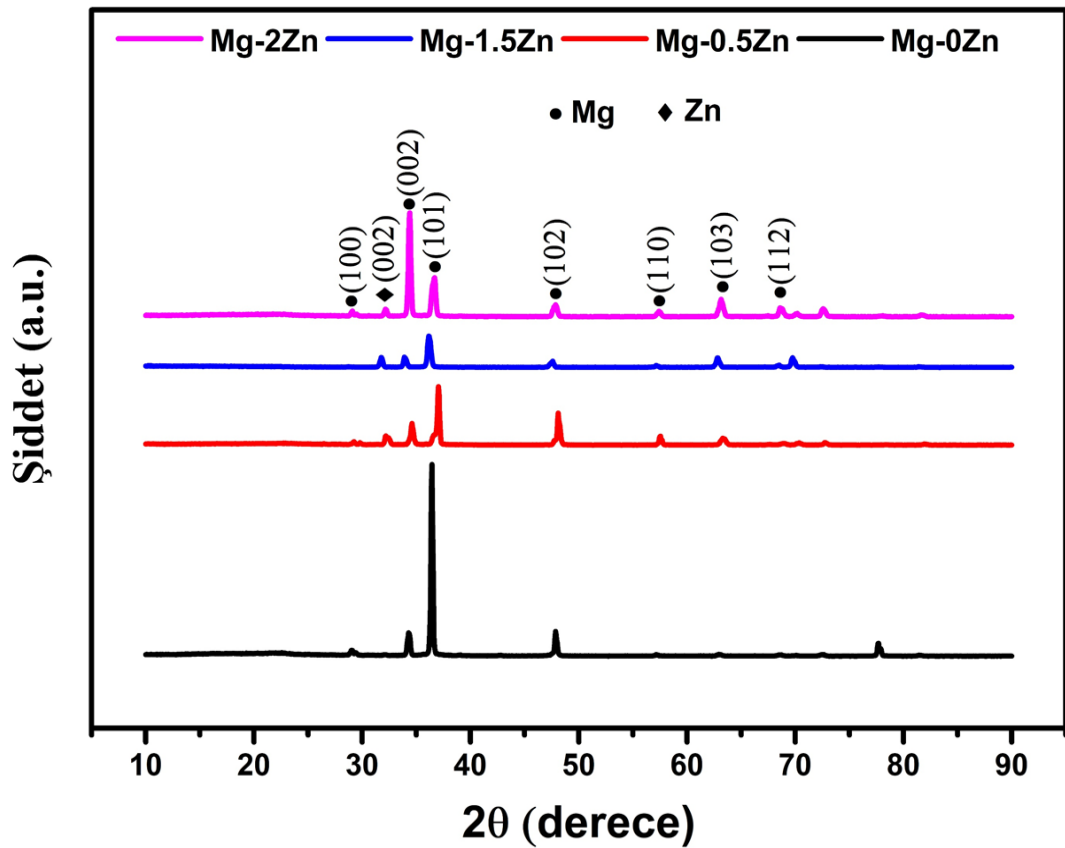
5.1.1. XRF ve XRD Analiz Sonuçları

Bu tez çalışmasında incelenmek üzere saf Mg ve Mg-xZn (x=%0,5, %1,5, %2) alaşımlarının dökümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin ilk olarak XRF analizi ile kimyasal kompozisyonları karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çinko oranı neredeyse eklenen oranda gözlenmiştir. Ancak Mg-2Zn alaşımındaki Zn oranı hedeflenen (%2) orandan bir miktar (yaklaşık %6) düşük gözlenmiştir. Bunun muhtemel sebebi olarak döküm esnasında homojen karışımın sağlanamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu alaşımlarda eser miktarda diğer elementlerden de gözlenmiştir ki bunlar da muhtemelen kullanılan hammaddelerin safsızlığı ile alakalı meydana gelmiştir.

Çizelge 5.1. Alaşımların kimyasal kompozisyonları.

Alaşım	Ağırlıkça % Kimyasal Kompozisyon				
	Zn	Al	Si	Mn	Mg
Saf Mg	0.01	-	0.04	-	
Mg-0,5Zn	0.53	0.04	-	-	Diğer
Mg-1,5Zn	1.55	0.05	-	0.02	
Mg-2Zn	1.87	-	0.03	-	

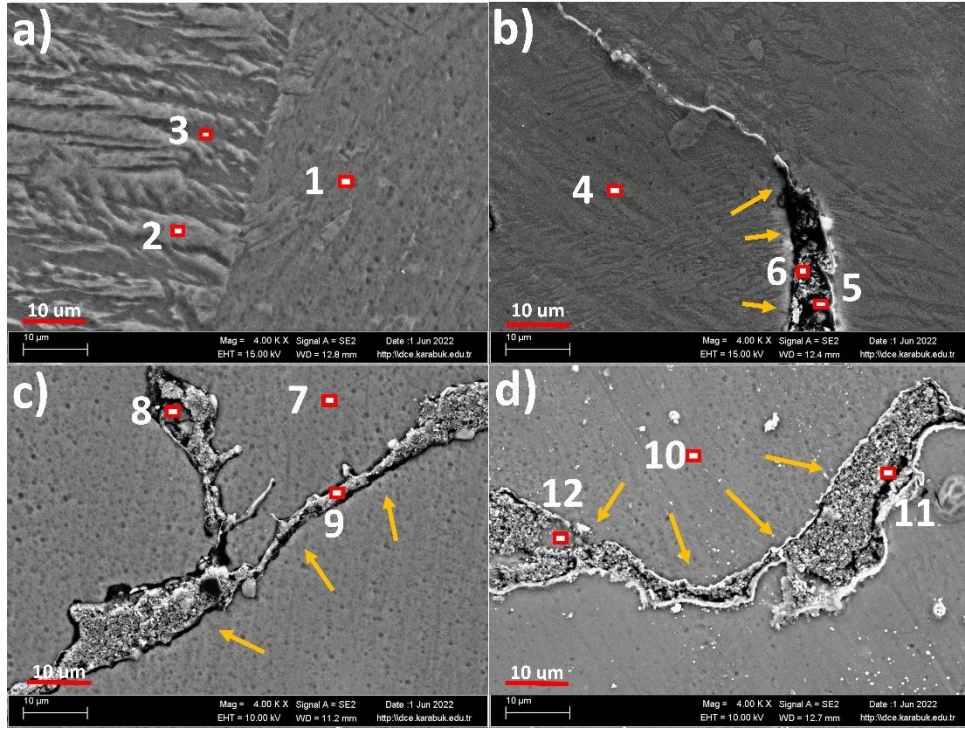
Alaşım numunelerinin aynı zamanda XRD ile kristalografik analizleri de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre 2θ değeri yaklaşık 29° , 34° , 36° ’de alfa magnezyumun (α -Mg) (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir (JCPDS NO: 35-0821) [63]. Ayrıca 2θ değeri yaklaşık 47° , 57° , 63° ve 68° ’de ise yine α -Mg’un sırasıyla (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine yönelik dşuk şiddetli karakteristik pikleri de gözlenmiştir [64]. Bu sonuçlar dökümü yapılan numunelerin magnezyum bazlı olduğunu göstermektedir. Öte yandan Mg-0,5Zn, Mg-1,5Zn ve Mg-2Zn alaşımlarında ise 2θ değeri yaklaşık 32° ’de oldukça dşuk şiddetli ekstra bir pik daha gözlenmiştir ki bunun da Zn’nin (002) düzleminde kaynaklandığı düşünülmektedir [65]. Böylece dökümü yapılan numunelerin içeriğinin genel olarak α -Mg kristallerinden oluştuğu ve alaşım numunelerinde ise Zn’nin varlığı doğrulanmıştır.



Şekil 5.1. Alaşım numunelerinin XRD ile kristalografik analiz sonuçları.

5.1.2. SEM ve EDX Analiz Sonuçları

Dökümü yapılan numunelerin mikroyapı görüntüleri ve kimyasal kompozisyonunu ifade eden EDX analiz sonuçları Şekil 5.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre saf magnezyum numunesinde lamelli ve pürüz olmak üzere iki ayrı desende mikroyapının meydana geldiği gözlenmiştir. Bu yapıları karakterize etmek için ilk olarak Çizelge 5.2’de verilen EDX analizi yapılmıştır ve her iki desenin de büyük oranda magnezyum ve oksijenden oluştuğu gözlenmiştir. Meydana gelen mikroyapı farklılığının ise büyük oranda zımpara ve parlatma esnasında meydana gelen oksitlenmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.2 b, c ve d’de verilen sonuçlarda ise magnezyum içinde lamelli yapıda çökelmiş ikincil fazlar meydana geldiği gözlenmiştir. Bu fazların Çizelge 5.2’de verilen EDX analizine göre büyük oranda magnezyum-çinko-oksijen elementlerinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Oksijen içeriğinin numune hazırlama esnasında meydana geldiği düşünülürken, çinko içeriğinin ise alaşım elementi olarak eklenen çinkonun çökmesinden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Bu görüntülerde aynı zamanda çökelen bu fazların boyutlarının ise magnezyum içeriğindeki çinko miktarına bağlı olarak artış gösterdiği de anlaşılmaktadır. Öte yandan magnezyum ve çinkonun literatürde yaygın olarak bilinen Hume – Rothery kuralına göre alaşım oluşturabildiği bilinmektedir. Bu sebeple çinkonun sadece mikroyapı görüntülerindeki gibi çökmediği aynı zamanda magnezyum içinde çözünmüş olduğu da düşünülmektedir [66]. Çizelge 5.2’deki 5 numaralı noktada gözlenen eser miktardaki çinko da bu sonucu doğrular niteliktedir. Literatürde yer alan Mg-Zn faz diyagramına göre ise ağırlıkça %6’dan daha düşük Zn varlığında yaklaşık 340-325 °C altında MgZn fazının meydana geldiği belirtilmiştir. Bu çalışmadaki mikroyapı görüntülerinde gözlenen çökelmelerin de katılma esnasında literatürdeki faz diyagramında belirtildiği gibi meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda XRD analizinde 2θ değeri yaklaşık 69° ’de gözlenen ekstra pikin de mikroyapıdaki çökelmiş yapının MgZn fazından oluştuğunu doğrular niteliktedir. Ayrıca Mg-Zn alaşımlarına yönelik literatürde yer alan bazı çalışmalar da bu sonuçları doğrulamaktadır [67].



Şekil 5.2. Dökümü yapılan malzemelerin SEM görüntüleri a) Saf Mg, b) Mg-0,5Zn, c) Mg-1,5Zn, d) Mg-2Zn.

Çizelge 5.2. Alaşımların atomik konsantrasyonları.

Seçilen Noktalar	% Atomik konsantrasyon		
	Mg	Zn	O
Nokta-1	95,27	0,00	4,73
Nokta-2	96,08	0,13	3,79
Nokta-3	95,03	0,05	4,92
Nokta-4	76,45	0,17	23,38
Nokta-5	50,26	1,22	48,53
Nokta-6	57,77	0,19	42,03
Nokta-7	92,92	3,71	9,37
Nokta-8	80,01	3,99	16,00
Nokta-9	28,26	3,14	68,20
Nokta-10	95,73	0,75	3,52
Nokta-11	41,54	0,57	58,46
Nokta-12	74,84	1,82	23,34

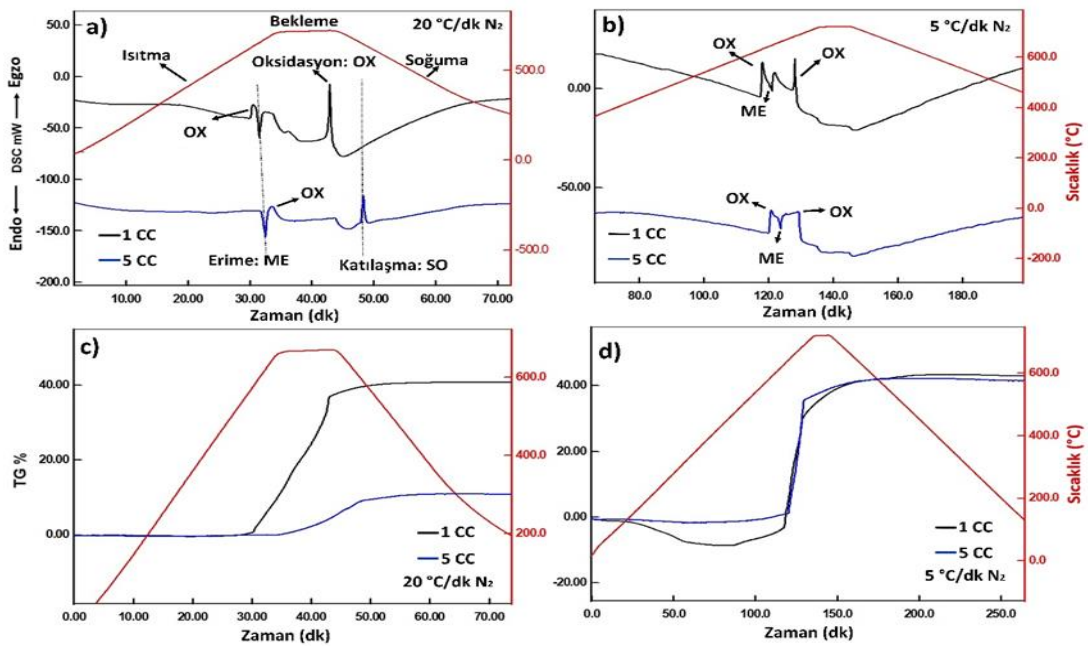
5.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI

Üretilen magnezyum-çinko alaşım numunelerinin farklı ortam koşullarındaki yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını incelemek için DTA ve TGA analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde alaşım türü, inert gaz ortamı, ısıtma hızı ve gaz akış hızı olmak üzere dört farklı parametre ele alınmıştır. Bu amaçla ilk incelenecek numune türü olarak saf magnezyum seçilmiştir. Analiz parametresi olarak ise inert gaz ortamları (azot ve argon) sabit tutulmuş ve ısıtma ile gaz akış hızları değiştirilerek sonuçlar kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre oksidasyonun en az olduğu parametreler belirlenmiş ve o parametrelerde çinko içerikli magnezyum alaşımlarının oksidasyon davranışları analiz edilmiştir. Tüm analizler bu sistematik düzen içerisinde gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki başlıklarda ayrıntılı olarak verilmiştir.

5.2.1. Azot Atmosferi Analiz Sonuçları

Saf magnezyumun azot gazı atmosferindeki DTA ve TGA analiz sonuçları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilmiştir. Analizler sırayla 700 °C'ye kadar ısıtma, bu sıcaklıkta bekleme ve daha sonra soğutma olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Grafikler üzerinde yer alan OX, ME ve SO kısaltmaları sırasıyla oksidasyon, erime ve katılaşma piklerini ifade etmektedir. Şekil 5.3a'da verilen sonuçlara göre 20 °C/dk. ısıtma hızında ve 1 CC gaz akışında ilk olarak yukarı yönlü egzotermik pik ve hemen ardından aşağı yönlü endotermik pik gözlenmiştir. Bu pikler ilk olarak oksidasyonun ve hemen ardından ise erimenin meydana geldiği göstermektedir. Ayrıca bekleme esnasında gözlenen yukarı yönlü egzotermik pikin ise erimiş saf magnezyumun 1 CC gaz akışında oksitlendiğini göstermektedir. Öte yandan 5 CC gaz akışında erime öncesinde herhangi bir oksidasyon pikinin gözlenmediği, doğrudan erimenin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ancak erimenin hemen ardından gözlenen egzotermik pikin ise oksitlenmeden kaynaklandığı ve yaklaşık olarak bekleme süresinin başlangıcında meydana geldiği gözlenmektedir. Öte yandan 5 CC gaz akışında bekleme esnasında herhangi bir oksidasyonun meydana gelmediği ve soğuma esnasında ise katılaşma sıcaklığında egzotermik pikin gözlendiği anlaşılmaktadır.

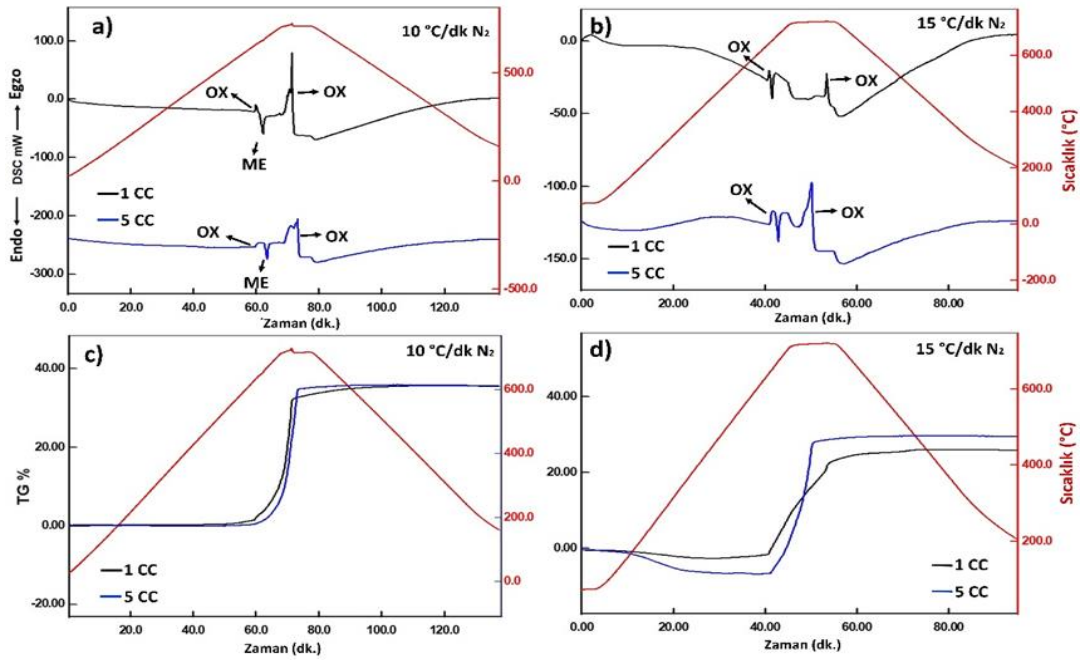
Şekil 5.3c’de ise aynı analizin kütle artışını ifade eden grafik verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1 CC gaz akış hızında ısıtma esnasında kütle artışının başladığı ve toplamda yaklaşık ağırlıkça %40’a ulaştığı gözlenmektedir. 5 CC gaz akış hızında ise bekleme süresinin başlangıcında kütle artışının meydana geldiği toplamda %10’a ulaştığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre DTA ve TGA sonuçlarının oldukça tutarlı olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.3b’de gösterilen 5°C/dk. ısıtma hızında ve 1 CC gaz akış hızı ile yapılan deneyin grafiksel sonucunda ilk olarak yukarı yönlü bir pik gözlemlenmiş olup egzotermik bir tepkime gerçekleşmiş ve hemen ardından erimenin meydana geldiği endotermik pik gözlemlenmiştir. Erime noktasının ardından gözlenen egzotermik pik oksitlenmeden kaynaklı olup bekleme sıcaklığına erişmeden sona ermiş ve bekleme sürecinde herhangi bir oksidasyon gözlenmemiştir. Soğutma esnasında katılaşma meydana gelmiştir. Diğer yandan 5 CC gaz akış hızında henüz erime sıcaklığına ulaşmadan bir oksidasyon gözlenmiş olup erime sıcaklığına ulaştıktan sonra tekrar bir egzotermik pik gözlenmiştir. Bekleme süresi boyunca herhangi bir oksidasyon gözlenmemiş olup, soğutma süresince katılaşma meydana gelmiştir. Şekil 5.3d’de ise aynı analizin kütle artış miktarları verilmiştir. Grafikler birbirini destekler niteliktedir ve her iki gaz akış hızında da bekleme süresine ulaşmadan %30-35 civarı bir kütle artışı meydana gelmiştir.



Şekil 5.3. Saf magnezyum için azot atmosferi sonuçları a) 20°C/dk. DSC , b) 5°C/dk. DSC, c) 20°C/dk. TG, d) 5°C/dk TG.

Şekil 5.4a'da verilen $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızında ve 1 CC gaz akış hızında yapılan deneye ait grafikte benzer şekilde ilk olarak yukarı yönlü egzotermik pik gözlenmiş olup hemen ardından aşağı yönlü endotermik pik gözlenmiştir. Bu pikler ilk olarak oksidasyonun hemen ardından erimenin gerçekleştiğini belirtmektedir. Bekleme sürecinde belirgin bir egzotermik pik gözlenmiştir bu da magnezyumun 1 CC gaz akış hızında erime sıcaklığında bekleme sürecinde oksitlendiğinin göstergesidir. Soğutma esnasında ise katılaşma meydana gelmiştir. 5 CC gaz akış hızı için de aynı durum söz konusudur. Ancak bekleme sürecinde gözlenen egzotermik pik 1 CC'de olduğu kadar belirgin değildir. Şekil 5.4c'de verilen kütle artış grafiklerinde hem 1 CC hem de 5 CC gaz akış hızı için bekleme sürecinde yaklaşık %35 oranında bir kütle artışı meydana gelmiştir. Her iki grafik birbirini destekler niteliktedir.

Şekil 5.4b'de verilen $15^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızında 1 CC gaz akış hızında erime noktasına ulaşmadan önce egzotermik pik meydana gelmiştir. Bu durum oksidasyonun erime sıcaklığına ulaşmadan önce başladığının göstergesidir. Hemen ardından endotermik pik gözlenmekte olup erime başlamıştır. Bekleme sürecinde tekrar egzotermik pik görmekteyiz. Yani bu durumda bekleme esnasında da bir miktar oksidasyon meydana gelmiştir. 5 CC gaz akış hızı için benzer durum söz konusudur. Sonuçlara göre 1 CC gaz akış hızında olduğu gibi 5 CC gaz akış hızında da erime sıcaklığına ulaşmadan hemen önce ve bekleme sürecinde oksidasyon oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 5.4d'de verilen kütle artış grafikleri bu sonucu destekler niteliktedir. 1 CC gaz akış hızı için %23, 5 CC gaz akış hızı için ise %25 civarında bir kütle artışı gözlenmektedir.



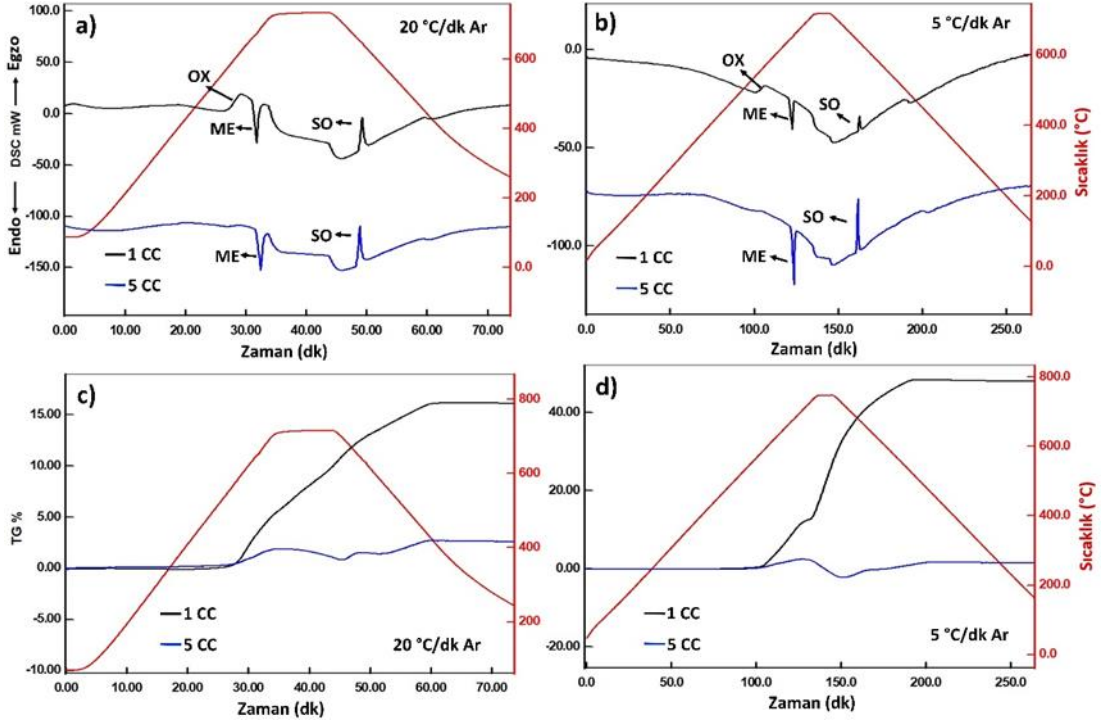
Şekil 5.4. Saf magnezyum için azot atmosferi sonuçları a) 10°C/dk. DSC , b) 15°C/dk. DSC, c) 10°C/dk. TG, d) 15°C/dk TG.

5.2.2. Argon Atmosferi Analiz Sonuçları

Şekil 5.5a'da Argon gazı ile 20°C/dk. ısıtma hızında 1 CC ve 5 CC gaz akış hızları için yapılan deneylerin grafiksel sonuçları görülmektedir. 1 CC gaz akış hızında erime sıcaklığından önce oksidasyon meydana gelmiş hemen ardından erime gerçekleşmiştir. Soğutma esnasında egzotermik pik gözlenmiş olup katılaşma meydana gelmiştir. 5 CC gaz akış hızında erimeden önce egzotermik pik oluşmamış ve oksidasyon gözlenmemiştir. Elde edilen deneysel sonuca göre ilk olarak endotermik pik gözlenmiştir ve erime sıcaklığına ulaşmadan önce oksidasyon görülmemiştir. Soğutma sürecinde katılaşma meydana gelmiştir. Şekil 5.5c'de verilen kütle artış grafikleri 1 CC ve 5 CC için bu yorumları destekler niteliktedir ve 5 CC gaz akış hızı için neredeyse kütle artışı olmamıştır.

Şekil 5.5b'de Argon gazı kullanılarak 5°C/dk. ısıtma hızında 1 CC ve 5 CC gaz akış hızları için elde edilen grafiklerde 1 CC gaz akış hızı için erimeden önce oksidasyon meydana geldiği gözlemlenmektedir ve oluşan egzotermik pik bu durumu kanıtlar niteliktedir. Bekleme süresi boyunca oksidasyon oluşmamıştır. Soğutma esnasında katılaşma meydana gelmiştir. 5 CC gaz akış hızında erimeden önce neredeyse hiç

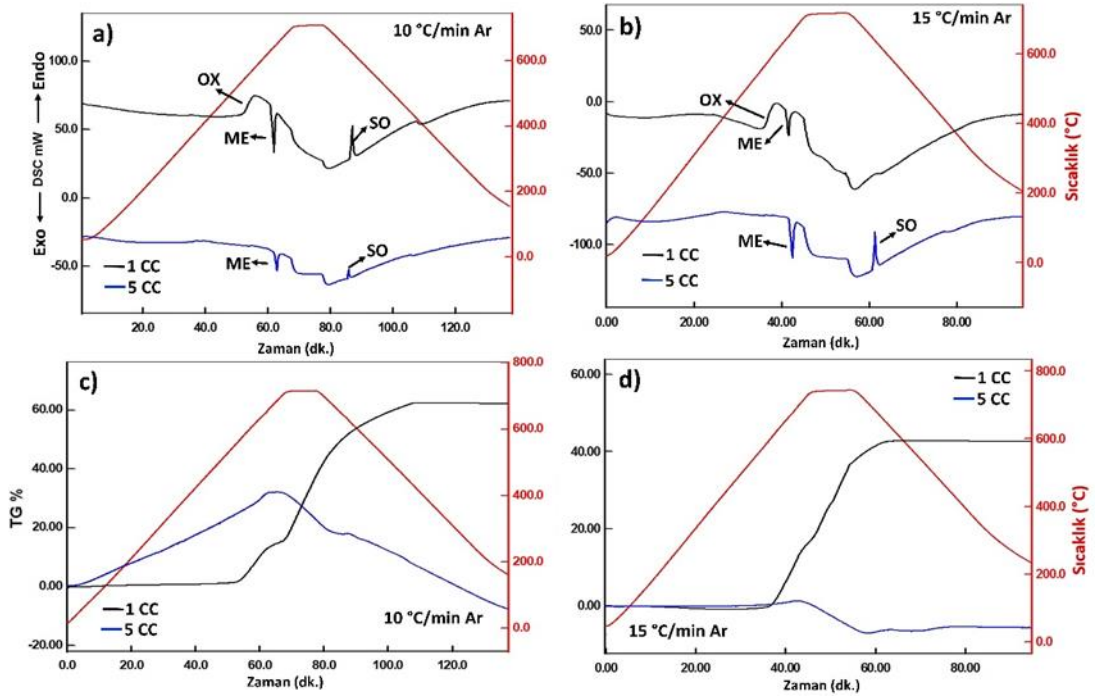
oksidasyon gözlenmemiştir. Bekleme süresi boyunca benzer durum gözlenmiş olup soğutma esnasında katılaşma meydana gelmiştir. Şekil 5.5d'de verilen kütle artış grafikleri bu yorumu destekler niteliktedir. 1 CC için yaklaşık %42 5 CC için ise %1-2 civarında bir kütle artışı görülmektedir.



Şekil 5.5. Saf magnezyum için argon atmosferi sonuçları a) 20°C/dk. DSC , b) 5°C/dk. DSC, c) 20°C/dk. TG, d) 5°C/dk TG.

Şekil 5.6a'da 10°C/dk. ısıtma hızı ile Argon gaz ortamında 1 CC ve 5 CC gaz akış hızları kullanılarak elde edilen grafikler verilmiştir. 1 CC gaz akış hızı için elde edilen grafiğe göre ilk olarak egzotermik pik gözlenmiştir. Hemen ardından gözlenen endotermik pik erimenin başladığını ifade etmektedir. Bekleme sürecinde belirgin bir pik bulunmamaktadır. Soğutma sürecinde katılaşma meydana gelmiştir. 5 CC gaz akış hızı için elde edilen sonuçlara göre ilk olarak endotermik pik gözlemlenmiş yani erime başlamıştır. Bekleme süreci boyunca herhangi bir egzotermik pike rastlanmamıştır. Soğutma esnasında ise katılaşma gerçekleşmiştir. Şekil 5.6c'de verilen kütle artış grafikleri yapılan bu yorumu destekler niteliktedir.

Şekil 5.6b’de verilen 15°C/dk. ısıtma hızında yapılan deney sonuçlarına göre 1 CC gaz akış hızı için ilk olarak egzotermik pik gözlenmiş olup hemen ardından erime başlamıştır. Yani erimeden önce oksitlenme başlamıştır. Erime sıcaklığında bekleme sürecinde herhangi bir oksitlenme meydana gelmemiştir. 5 CC gaz akış hızı kullanılarak elde edilen grafiğe göre ilk olarak endotermik pik gözlenmiş, erime başlamıştır. Bekleme sürecinde oksidasyon oluşmamış herhangi bir pik gözlenmemiştir. Soğutma sürecinde katılaşma meydana gelmiştir. Şekil 5.6d’de verilen kütle artış grafikleri bu durumu destekler niteliktedir.



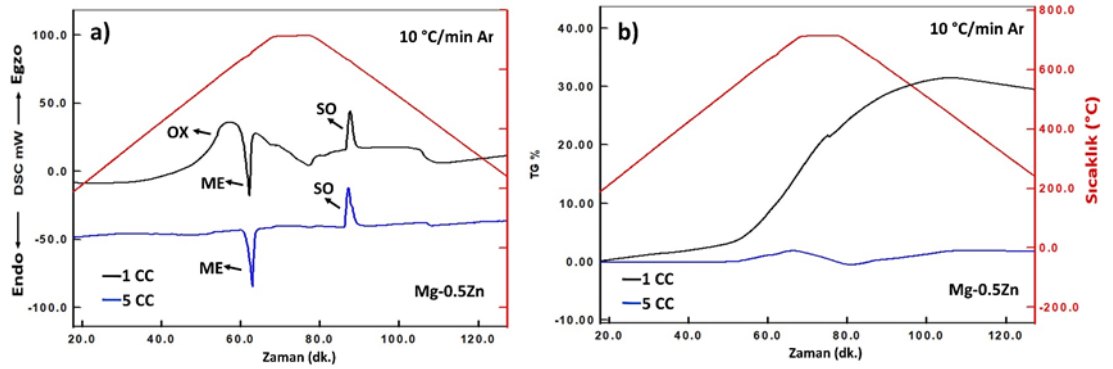
Şekil 5.6. Saf magnezyum için argon atmosferi sonuçları a) 10°C/dk. DSC , b) 15°C/dk. DSC, c) 10°C/dk. TG, d) 15°C/dk TG.

5.2.3. Alaşımlar için Argon Atmosferi Analiz Sonuçları

Şekil 5.7a’da Mg-0,5Zn için argon atmosferinde 10°C/dk. ısıtma hızında yapılmış olan DTA analiz sonuçları verilmiştir. Bu grafiğin ayrıntılı olarak incelendiğinde 1 CC gaz akış hızında ergimeden hemen önce yukarı yönlü egzotermik bir pik gözlenmiştir ki bunun oksidasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksidasyonun ardından hem 1 CC hem de 5 CC gaz akış hızlarında ise yaklaşık 650 °’de endotermik pikler gözlenmiştir ki bunların da alaşımların ergimesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca 700 derecede ergimiş halde bekleme esnasında bu alaşımlarda herhangi bir oksitlenme gözlenmemiştir. Soğuma esnasında gözlenen yukarı yönlü egzotermik piklerin de alaşımın katılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunların haricinde herhangi bir oksidasyon gözlenmemiştir. Böylece 1 CC gaz akış hızının ergime öncesinde oksitlenmeye sebep olduğu ancak 5 CC gaz akış hızında ise oksidasyonu engellediği düşünülmektedir.

Bu grafiklerden Şekil 5.7b’de ise bu alaşımların yüzde kütle artış miktarları verilmiştir. Bu analizler ile alaşımlarda hangi aşamada ve ne kadar oksitlenme meydana geldiği belirtilmektedir. Bu sonuçlara göre 1 CC’de yapılan analizde yaklaşık %30 civarı oksidasyon meydana gelirken 5 CC’de yapılan analizde ise %2 civarında oksidasyon gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre 5 CC gaz akış hızının Mg-0,5Zn alaşımının oksidasyonunu önemli derecede engellediği söylenebilir.

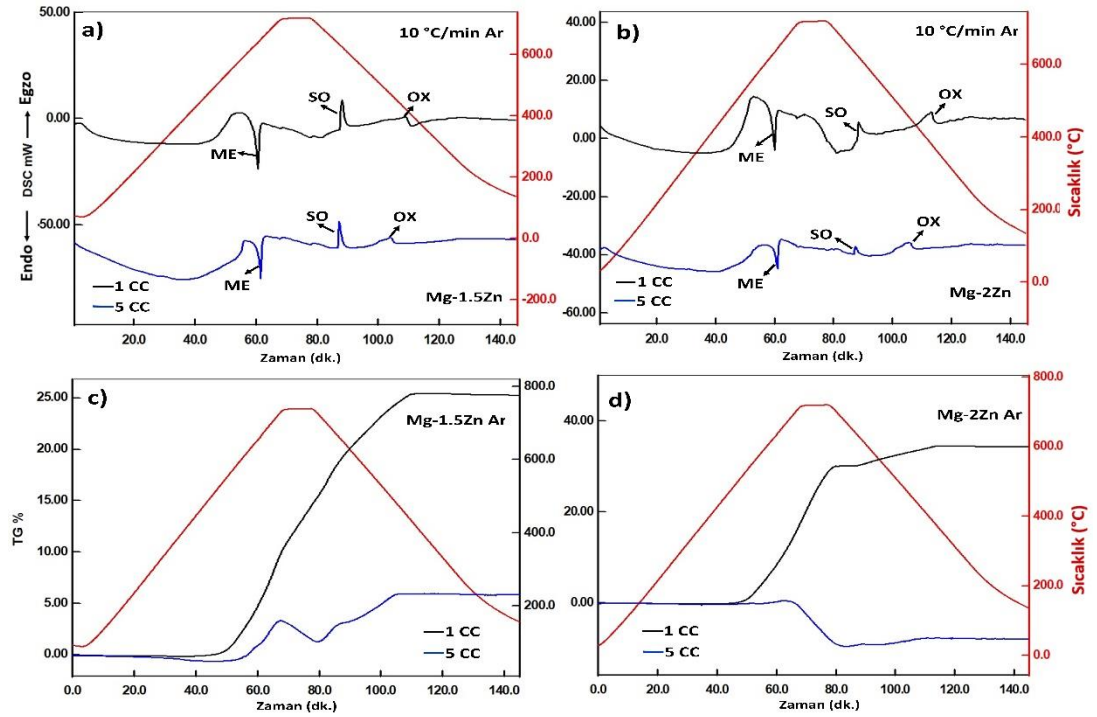


Şekil 5.7. Mg0,5Zn için argon atmosferi sonuçları.

Şekil 5.8’de Mg-%1,5Zn ve Mg-%2Zn alaşımları için Argon atmosferinde 10°C/dk. ısıtma hızında, 1 CC ve 5 CC gaz akış hızları kullanılarak yapılan deneylerin grafiksel sonuçları gösterilmiştir. İlk olarak 1 CC gaz akış hızında Mg-1,5Zn için Şekil 5.8a’da görüldüğü üzere erime gerçekleşmiştir. Bekleme sürecinde herhangi bir pik gözlenmemiştir. Soğutma esnasında katılaşma meydana gelmiş ve ardından az miktarda oksidasyonu gösteren egzotermik pik oluşmuştur. 5 CC gaz akış hızı için aynı durum söz konusudur. Sırasıyla erime, katılaşma ve oksidasyon gözlenmektedir. Şekil 5.8c’de verilen kütle artış grafikleri 1 CC için yaklaşık %25, 5 CC için yaklaşık

%5 kütle artışı ile bu durumu desteklemekte, katılaşma esnasında kütle artışı gözlenmektedir.

Şekil 5.8b'deki Mg-2Zn alaşımı için 1 CC gaz akışı kullanılarak yapılan deneyin grafiksel sonucuna göre az miktarda oksidasyon gerçekleşmiş ardından erime başlamıştır. Bekleme sürecinde belirgin bir pik görülmektedir. Soğutma esnasında katılaşma gerçekleşmiş ardından egzotermik pike rastlanmıştır. Yani oksidasyon meydana gelmiştir. Aynı durum Mg-1,5Zn için olduğu gibi Mg-2Zn için de 5 CC gaz akış hızında da benzerlik göstermektedir. 5 CC gaz akış hızı için kütle artışı grafiğindeki azalışın numune miktarının düşük olması ve bu sebeple buharlaşmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.8d'de verilen kütle artışı grafikleri de bu durumu destekler niteliktedir.

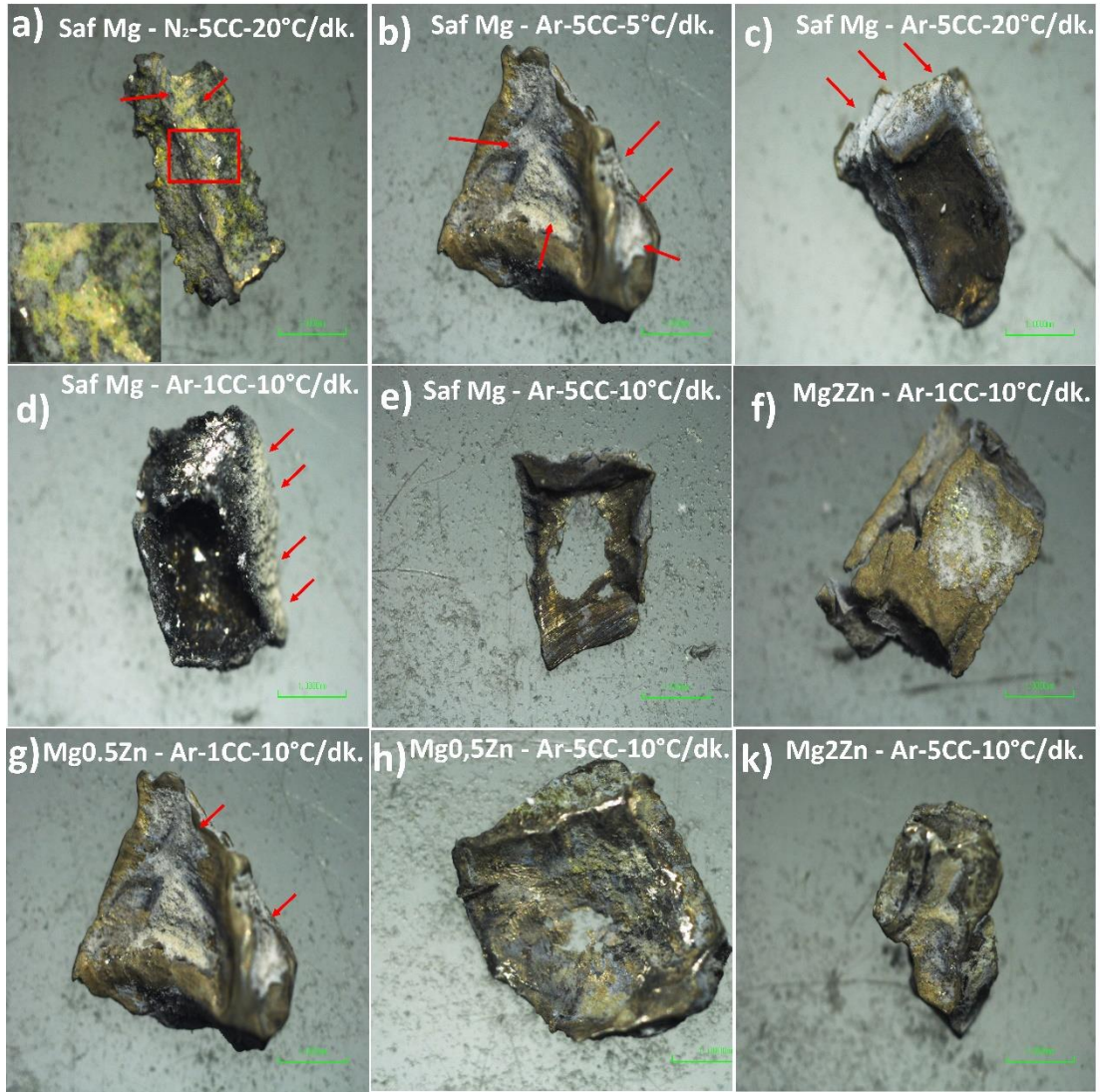


Şekil 5.8. Mg1,5Zn ve Mg2Zn için argon atmosferi sonuçları

5.2.4. DTA Analizi Sonrası Optik Mikroskop Görüntüleri

DTA-TG analizleri sonrası numunelerin yüzeylerinde meydana gelen değişimleri gözlemek için her bir numunenin yüzeylerinin makro görüntüleri alınmış ve Şekil

5.9'da verilmiştir. Bu görüntülerin pek çoğunla yüzeyde beyaz, yeşil ve sarı renkler yer almaktadır. Şimdiye kadar bu amaçla yapılmış olan çalışmalarda ise beyaz renkli oluşumlar oksit tabakası olarak adlandırılmıştır. Bu sebeple bu çalışmadaki beyaz oluşumların oksitler olduğu söylenebilir. Görüntülerin ayrıntılı incelemesinde ise özellikle argon atmosferinde yapılan analizler yer almaktadır. Azot atmosferinde yapılan analizlerde neredeyse numunelerin tamamı oksitlenerek toz tabakası şeklinde sonuç elde edildiği için makro görüntü alınamamıştır. Sadece 20 °C/dakika ısıtma hızında ve 5 CC gaz akış hızında yapılan analiz sonrası elde edilen numune bulk olarak kalmış ve bunun görüntüsü ise şekil 5.9a'da verilmiştir. Görüntü incelendiğinde ise yüzeyinde yeşil-sarı-beyaz renkli ince tabaka oluşmuştur ki bunun bahsi geçen oksit tabakası olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar azot atmosferinde 20 °C/dakika ısıtma hızı ve 5 CC gaz akışının diğer parametrelere göre daha iyi olduğu sonucunu doğrulamaktadır. Öte yandan argon atmosferinde yapılan analizlerde ise ısıtma hızının önemli olmadığı gaz akış hızının daha etkin olduğu belirtilmiştir. Buna istinaden şekil 5.9b ve c'de verilen sırasıyla 5 °C/dakika ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarındaki analiz sonuçlarında da yüzeyde benzer oranda oksidasyonun meydana geldiği söylenebilir. Öte yandan Şekil 5.9d ve e'de ise argon atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızında 1 CC ve 5 CC'de yapılan analiz sonuçlarını göstermektedir. Bu sonuçlara göre 1 CC'de yüzeyde meydana gelen beyazlıkların 5 CC gaz akışına göre daha fazla olduğu bir aşıkardır. Şekil 5.9f'de verilen görselde Mg-2Zn alaşımının 1 CC argon atmosferindeki sonuç gösterilmektedir ki burada bazı oksit tabakaları meydana gelmiştir ancak oldukça azdır. Şekil 5.9g ve h'de ise Mg-0,5Zn'nin 1 CC ve 5 CC gaz akış hızlarındaki görselleri yer almaktadır ki bu görsellerde de oksidasyon tabakası gaz akış hızı önemli ölçüde etkilenmemiştir. Son olarak Şekil 5.9k'da ise Mg-2Zn alaşımının 5 CC gaz akış hızındaki görseli de verilmiştir ki burada oksidasyonun azaldığı anlaşılmaktadır. Elde edilen tüm bu sonuçlar DTA-TG analiz sonuçlarını doğrular niteliktedir.



Şekil 5.9. Analiz sonrası numunelerin makro görüntüleri.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında magnezyum ve alaşımlarının dökümü esnasında uygulanan koşulların değiştirilerek SF₆ yerine azot ya da argon inert gazlarının kullanımına yönelik optimizasyon sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla incelenecek numuneler saf magnezyum ve magnezyum çinko alaşımları (Mg-0,5Zn, Mg-1,5Zn ve Mg-2Zn) olarak belirlenmiştir. Döküm koşullarının simülasyonu için ise koşullar oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar ısıtma ardından bu sıcaklıkta 10 dakika bekleme ve daha sonra 200 °C'ye kadar soğutma olacak şekilde programlanmıştır. Bu programlamada ısıtma hızı 5-10-15-20 °C/dk olarak belirlenirken gaz akış hızları ise 1 CC ve 5 CC olacak şekilde belirlenmiştir. İnert gaz olarak ise N₂ ve Ar gazları kullanılmıştır. Analizlere saf magnezyum ile başlanmış ve öncelikle bu numune için optimum ısıtma hızı belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen ısıtma hızında farklı gaz akış hızlarında magnezyum – çinko alaşımları için analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar DSC ve %TG grafikleri olarak sistematik bir şekilde verilmiştir. DSC grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre ergime, oksidasyon ve katılma davranışlarının ısıtma programının hangi aşamasında gerçekleştiği belirlenmiştir. %TG grafiklerinden ise hem bu sonuçları doğrulama hem de oksidasyonun % kütle miktarı bakımından belirlenmesi sağlanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre saf magnezyumun azot gazı ile tüm ısıtma hızlarında yapılan analizlerinde 1 CC gaz akış hızında özellikle bekleme esnasında olmak üzere hem ergime hem de katılma aşamalarında önemli derecede oksidasyon gözlenmiştir. Oksidasyonun miktarı ise %25 ile %40 arasında değişmiştir. Bu koşullarda yapılacak üretimlerin numunelerin önemli bir bölümünün oksitlenmesinden dolayı uygun olmadığı düşünülmektedir. Azot gazı ile 5 CC'de yapılan analizlerde ise 5 °C/dk'dan 20 °C/dk'ya kadar ısıtma hızındaki artışla oksidasyon miktarı yaklaşık %40'tan %10

civarına kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu gaz akış hızında ise genel olarak en çok oksidasyonun bekleme esnasında meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sebeple azot gazı ile yapılan analizlerde ısıtma hızı ve gaz akış hızına bağlı oksidasyon miktarı yaklaşık %30 civarına düşürölmüş olsa bile, bekleme esnasında yine oksitlenme meydana gelmiştir ve buna bağlı olarak neredeyse hiç katılaşma piki gözlenmemiştir. Bu da bahsi geçen azot gazının etkinliğinin yüksek ısıtma hızlarında bile yetersiz ve üretim için uygun olmadığını ortaya koymaktadır.

Argon atmosferinde yapılan deneyler neticesinde elde edilen grafikler incelendiğinde saf magnezyum için 1 CC gaz akış hızında tüm ısıtma programları için ergimeden önce oksidasyon meydana geldiği gözlenmiştir. Bekleme süreci boyunca oksidasyon meydana gelmemiştir. Soğutma sürecinde katılaşma gözlenmiş olup kütle artış grafikleri bu durumu doğrulamaktadır. 5 CC gaz akış hızı için grafikler incelendiğinde tüm ısıtma programları için tüm aşamalarda önemli bir oksitlenme meydana gelmediği gözlenmiştir. Ayrıca tüm ısıtma programları için 1 CC gaz akış hızında yaklaşık %25-30 kütle artışı meydana gelirken bu kütle artışının 5 CC'de ise maksimum yaklaşık %5 civarında olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak Argon gazı için gaz akış hızı arttıka oksidasyon miktarının düştüğü ancak ısıtma hızının çok fazla önemli olmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple özellikle 5 CC Argon gaz akış hızının saf Mg üretimi için uygun olduğu düşünülebilir.

Bu tez çalışmasında incelenen bir diğer parametre ise alaşım elementi miktarının oksidasyon davranışı üzerine etkisidir. şimdiye kadar yapılan analizlerde saf Mg için yapılan analizlerde inert gaz olarak Argonun oksidasyonu önlemede etkili olduğu anlaşılmıştı. Bu sebeple alaşım elementi miktarının incelenmesi de Argon gazı atmosferinde gerçekteştirilmiştir. Argon gazı atmosferinde ısıtma hızının önemli bir etkisi olmadığı için 10 °C/dk. olarak seçilmiştir. 1 CC gaz akış hızında magnezyum – çinko alaşım numunelerinin yaklaşık %25-30 civarında kütle artışı meydana gelmiş fakat bu artış çinko miktarına bağlı olarak herhangi bir değişiklik göstermemiştir. 5 CC gaz akış hızında çinko miktarındaki artışa bağlı olarak %2 ile %5 civarında kütle değişimi gözlenmiştir. Bu değişim 0,5Zn ve 1,5Zn için oksitlenmeden kaynaklı artış ile meydana gelirken 2Zn için ergime ve numunenin gramaj bakımından az olması sebebiyle muhtemel buharlaşmasından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.

Gözlenen bu oksitlenmelerin ise genel olarak katılaşmadan sonra ve ergimeden önce meydana geldiği ve özellikle katılaşmadan sonra meydana gelen oksidasyonun çinkodan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple gelecek çalışmalarda bu tür oksidasyonun da azaltılmasına yönelik ısıtma ve gaz akış hızlarında değişimler gerçekleştirilerek denemeler yapılabilir.

Elde edilen bu sonuçlara göre azot ve argon kıyaslaması yapılırsa argonun oksidasyonu önlemede daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebi olarak ise her iki gazın yoğunlukları düşünülmektedir. Azot gazının yoğunluğu 1.16 g/L iken argon gazının yoğunluğu 1.778 g/L olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda oksijenin ise 1.429 g/L'dir. Yoğunluğu yüksek olan argon gazının ortamdaki oksijeni uzaklaştırmada daha etkili olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple azota kıyasla neredeyse %50 oranında daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Oksidasyon miktarındaki sonuçlar da bu yorumu doğrular niteliktedir.

KAYNAKLAR

1. Öztürk, F. and Kaçar, İ., "MAGNEZYUM ALAŞIMLARI VE KULLANIM ALANLARININ İNCELENMESİ", *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1 (2): 12–20 (2016).
2. Ropp, R. C., "Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds", *Newnes*, 1201 (2012).
3. Davy, S. H., "The Collected Works of Sir Humphry Davy (Etc.)", *Smith, Elder And Company*, 564 (1840).
4. Kelen, F., "Magnezyum ve Alaşımalarının Otomotiv Endüstrisindeki Önemi ve Uygulamaları", *Journal Of The Institute Of Science And Technology*, 11 (1): 548–562 (2021).
5. Schumann, S. and Friedrich, F., "The use of magnesium in cars - today and in future", (1998).
6. Vanlı, A. S., "Magnezyum alaşımalarının basınçlı dökümünde işlem faktörlerinin araştırılması", (2007).
7. "Magnesium Casting Technology for Structural Applications - ScienceDirect", <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213956713000030> (2022).
8. Ergün, F., "İNSAN SAĞLIĞI VE BESLENME FİZYOLOJİSİ AÇISINDAN MAGNEZYUM", *Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 2 (3): 26–33 (2019).
9. Dobrzański, L. A., Tański, T., Čížek, L., and Brytan, Z., "Structure and properties of magnesium cast alloys", *Journal Of Materials Processing Technology*, 192–193: 567–574 (2007).
10. Kacar, İ., Zile, M., and Ozturk, F., "HAVACILIK SANAYİNDE MAGNEZYUM ALAŞIMLARI", (2006).
11. Akyüz, B., "AZ21 ve AJ21 Magnezyum Alaşımalarının Mekanik Özellikleri ve İşlenebilirliği Üzerine Karşılaştırmalı Bir Çalışma", *Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 7 (3): 1019–1028 (2011).

12. Gerengi, H., Kaya, E., and Cabrini, M., "SAF MAGNEZYUMUN BİYOBÖZÜNÜR MALZEME OLARAK KULLANILMA POTANSİYELİ", *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 6 (2): 9–25 (2017).
13. Kamburoğlu, K., "Biyoyumlu zirkonya medikal seramiklerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu", (2019).
14. Tatar, B., "AZ91 magnezyum alaşımlarının homojenizasyonu ile mikro ark oksidasyon kaplama özelliklerinin iyileştirilmesi", (2015).
15. Kandemir, K. and Can, A. Ç., "OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ İÇİN MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ KULLANIM POTANSİYELİ", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9 (1): 37–45 (2003).
16. Polat, S., Sun, Y., and Çevik, E., "Wear Behavior of TiB₂/GNPs and B₄C/GNPs Reinforced AA6061 Matrix Composites", *Journal Of Tribology*, 143 (11): (2021).
17. Liu, Y., Liu, M., Chen, X., Cao, Y., Roven, H. J., Murashkin, M., Valiev, R. Z., and Zhou, H., "Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion", *Scripta Materialia*, 159: 137–141 (2019).
18. Koç, E., "Alaşım elementlerinin magnezyum döküm özelliklerine etkisinin incelenmesi", Master's Thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).
19. Wang, N., Wang, R., Peng, C., Peng, B., Feng, Y., and Hu, C., "Discharge behaviour of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-In alloys as anodes for Mg-air battery", *Electrochimica Acta*, 149: 193–205 (2014).
20. Dou, B., Zhang, H., Cui, G., He, M., Ruan, C., Wang, Z., Chen, H., Xu, Y., Jiang, B., and Wu, C., "Hydrogen sorption and desorption behaviors of Mg-Ni-Cu doped carbon nanotubes at high temperature", *Energy*, 167: 1097–1106 (2019).
21. Jia, L., Fan, B., Huo, R., Li, B., Yao, Y., Han, F., Qiao, X., and Jin, Y., "Study on quenching hydration reaction kinetics and desulfurization characteristics of magnesium slag", *Journal Of Cleaner Production*, 190: 12–23 (2018).
22. Kala, A., "Magnezyum alaşımlarının işlenebilirliğinin incelenmesi", (2014).
23. Polmear, I. J., "Magnesium alloys and applications", *Materials Science And Technology*, 10 (1): 1–16 (1994).
24. Luo, A. A., "Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications", *International Materials Reviews*, 49 (1): 13–30 (2004).

25. "Magnesium Alloys: Science, Technology and Applications", *Israeli Consortium For The Development Of Magnesium Technology. S. Neaman Inst. Technion*, Haifa, (2004).
26. Aydın, F., "Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen farklı partikül takviyeli magnezyum matrisli kompozit malzemelerin mekanik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi", (2019).
27. Polat, S., "Theoretical modeling and optimization of interface design to improve thermal conductivity in Mg-Dia composites", *Ceramics International*, 48 (4): 4763–4774 (2022).
28. "Mechanical Properties of Magnesium Alloys for Medical Application: A Review - ScienceDirect", <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616118310324> (2022).
29. Bernard, J. D., Jordon, J. B., Horstemeyer, M. F., Kadiri, H. E., Baird, J., Lamb, D., and Luo, A. A., "Structure–property relations of cyclic damage in a wrought magnesium alloy", *Scripta Materialia*, 63 (7): 751–756 (2010).
30. Kannan, M. B., Koc, E., and Unal, M., "Biodegradability of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in simulated body fluid", *Materials Letters*, 82: 54–56 (2012).
31. "Surface design of biodegradable magnesium alloys — A review", *Surface And Coatings Technology*, 233: 2–12 (2013).
32. Virtanen, S., "Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility", *Materials Science And Engineering: B*, 176 (20): 1600–1608 (2011).
33. Lu, C. L., Dong, H. Y., Wang, W., and Yang, G., "In Vivo and In Vitro Studies of Biodegradable WE43 Stent", *Applied Mechanics And Materials*, 528: 70–76 (2014).
34. Witte, F., Abeln, I., Switzer, E., Kaese, V., Meyer-Lindenberg, A., and Windhagen, H., "Evaluation of the skin sensitizing potential of biodegradable magnesium alloys", *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 86A (4): 1041–1047 (2008).
35. Seal, C. K., Vince, K., and Hodgson, M. A., "Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys – A review of current research", *IOP Conference Series: Materials Science And Engineering*, 4: 012011 (2009).
36. Halmann, M., Frei, A., and Steinfeld, A., "Magnesium Production by the Pidgeon Process Involving Dolomite Calcination and MgO Silicothermic Reduction:

- Thermodynamic and Environmental Analyses", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (7): 2146–2154 (2008).
37. Sharma, R. A., "A new electrolytic magnesium production process", *JOM*, 48 (10): 39–43 (1996).
 38. Cherubini, F., Raugei, M., and Ulgiati, S., "LCA of magnesium production: Technological overview and worldwide estimation of environmental burdens", *Resources, Conservation And Recycling*, 52 (8): 1093–1100 (2008).
 39. Dziubińska, A., Gontarz, A., Dziubiński, M., and Barszcz, M., "The forming of magnesium alloy forgings for aircraft and automotive applications", *Advances In Science And Technology. Research Journal*, Vol. 10 (nr 31): (2016).
 40. Hu, H., "Squeeze casting of magnesium alloys and their composites", *Journal Of Materials Science*, 33 (6): 1579–1589 (1998).
 41. Li, Q., Rottmair, C. A., and Singer, R. F., "CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting", *Composites Science And Technology*, 70 (16): 2242–2247 (2010).
 42. Polat, S., Sun, Y., Cevik, E., and Colijn, H., "Microstructure and synergistic reinforcing activity of GNPs-B4C dual-micro and nano supplements in Al-Si matrix composites", *Journal Of Alloys And Compounds*, 806: 1230–1241 (2019).
 43. Polat, S., Sun, Y., Çevik, E., and Colijn, H., "Evaluation of thermal conductivity of GNPs-doped B4C/Al-Si composites in terms of interface interaction and electron mobility", *Diamond And Related Materials*, 98: 107457 (2019).
 44. Bu, H., Yandouzi, M., Lu, C., MacDonald, D., and Jodoin, B., "Cold spray blended Al+Mg17Al12 coating for corrosion protection of AZ91D magnesium alloy", *Surface And Coatings Technology*, 207: 155–162 (2012).
 45. Temiz, A., Yaşar, M., and Koç, E., "Fabrication of Open-Pore Biodegradable Magnesium Alloy Scaffold via Infiltration Technique", *International Journal Of Metalcasting*, 16 (1): 317–328 (2022).
 46. García-Moreno, F., Radtke, L. A., Neu, T. R., Kamm, P. H., Klaus, M., Schlepütz, C. M., and Banhart, J., "The Influence of Alloy Composition and Liquid Phase on Foaming of Al–Si–Mg Alloys", *Metals*, 10 (2): 189 (2020).
 47. Paes, M. and Zoqui, E. J., "Semi-solid behavior of new Al–Si–Mg alloys for thixoforming", *Materials Science And Engineering: A*, 406 (1): 63–73 (2005).

48. Demirci, M., Vanli, A. S., and Akdoğan, A., "Savunma Sanayinde Kullanılan Magnezyum Alaşımları ve Uygulama Alanları", *International Journal Of Engineering Research And Development*, 7 (4): 13–20 (2015).
49. Fournier, V., Marcus, P., and Olefjord, I., "Oxidation of magnesium", *Surface And Interface Analysis*, 34 (1): 494–497 (2002).
50. Moon, S. and Nam, Y., "Anodic oxidation of Mg–Sn alloys in alkaline solutions", *Corrosion Science*, 65: 494–501 (2012).
51. Mirak, A. R., Divandari, M., Boutorabi, S. M. A., and Campbell, J., "Oxide film characteristics of AZ91 magnesium alloy in casting conditions", *International Journal Of Cast Metals Research*, 20 (4): 215–220 (2007).
52. Czerwinski, F., "The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium", *International Materials Reviews*, 60 (5): 264–296 (2015).
53. Tan, Q., Mo, N., Jiang, B., Pan, F., Atrens, A., and Zhang, M.-X., "Combined influence of Be and Ca on improving the high-temperature oxidation resistance of the magnesium alloy Mg-9Al-1Zn", *Corrosion Science*, 122: 1–11 (2017).
54. CAO, X. and CAMPBELL, J., "OXIDE INCLUSION DEFECTS IN Al-Si-Mg CAST ALLOYS", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44 (4): 435–448 (2005).
55. Lee, D. B., "High temperature oxidation of AZ31+0.3wt.%Ca and AZ31+0.3wt.%CaO magnesium alloys", *Corrosion Science*, 70: 243–251 (2013).
56. Tan, Q., Mo, N., Jiang, B., Pan, F., Atrens, A., and Zhang, M.-X., "Combined influence of Be and Ca on improving the high-temperature oxidation resistance of the magnesium alloy Mg-9Al-1Zn", *Corrosion Science*, 122: 1–11 (2017).
57. Wu, L. and Yang, Z., "Oxidation behaviour of Mg–2.1Gd–1.1Y–0.82Zn–0.11Zr alloy at high temperatures", *Journal Of Alloys And Compounds*, 626: 194–202 (2015).
58. Yu, X., Jiang, B., He, J., Liu, B., Jiang, Z., and Pan, F., "Effect of Zn addition on the oxidation property of Mg-Y alloy at high temperatures", *Journal Of Alloys And Compounds*, 687: 252–262 (2016).
59. Gol'dshleger, U. I. and Amosov, S. D., "Combustion Modes and Mechanisms of High-Temperature Oxidation of Magnesium in Oxygen", *Combustion, Explosion And Shock Waves*, 40 (3): 275–284 (2004).

60. Medved, J., Mrvar, P., and Vončina, M., "Oxidation Resistance of Cast Magnesium Alloys", *Oxidation Of Metals*, 71 (5): 257–270 (2009).
61. Cheng, C., Le, Q., Li, X., Hu, C., Bao, L., and Jia, Y., "Understanding on ignition mechanism of Mg-xAl (x=0, 3, 6 and 8wt. %) alloys in atmospheric environment", *Corrosion Science*, 168: 108565 (2020).
62. Liu, C., Lu, S., Fu, Y., and Zhang, H., "Flammability and the oxidation kinetics of the magnesium alloys AZ31, WE43, and ZE10", *Corrosion Science*, 100: 177–185 (2015).
63. Wang, X., Li, L., Xie, Z.-H., and Yu, G., "Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection", *Electrochimica Acta*, 283: 1845–1857 (2018).
64. Munir, K., Wen, C., and Li, Y., "Graphene nanoplatelets-reinforced magnesium metal matrix nanocomposites with superior mechanical and corrosion performance for biomedical applications", *Journal Of Magnesium And Alloys*, 8 (1): 269–290 (2020).
65. Vourlias, G., "Application of X-rays Diffraction for Identifying Thin Oxide Surface Layers on Zinc Coatings", *Coatings*, 10 (10): 1005 (2020).
66. Mizutani, U., "The hume-rothery rules for structurally complex alloy phases", *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*, *WORLD SCIENTIFIC*, 323–399 (2010).
67. Chiu, C., Gröbner, J., Kozlov, A., and Schmid-Fetzer, R., "Experimental study and thermodynamic assessment of ternary Mg–Zn–Ce phase relations focused on Mg-rich alloys", *Intermetallics*, 18 (4): 399–405 (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe Nur SARAÇOĞLU, ilk ve orta öğrenimini Karabük’te tamamladı. 2014 yılında Karabük Anadolu Öğretmen Lisesinden mezun oldu ve aynı yıl Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tıp Mühendisliği Bölümünde öğrenime başlayıp 2020 yılında mezun olmuştur. 2015 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümünde lisans eğitimine başlayıp 2021 yılında mezun olmuştur. 2020 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Biyomedikal Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans öğrencisi olarak öğrenime başlamıştır.