



**FARKLI KRİSTAL YAPIYA SAHİP Mg-Li
ALAŞIMLARININ KOROZYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**2023
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Muhammed Ali SOLAK

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Alper İNCESU**

**FARKLI KRİSTAL YAPIYA SAHİP Mg-Li ALAŞIMLARININ KOROZYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Muhammed Ali SOLAK

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Alper İNCESU

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

**KARABÜK
Ocak 2023**

Muhammed Ali SOLAK tarafından hazırlanan “FARKLI KRİSTAL YAPIYA SAHİP Mg-Li ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Alper İNCESU

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 17/01/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Yüksel AKINAY (YYÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Alper İNCESU (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin DEMİRTAŞ (KBÜ)

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

Prof. Dr. Müslüm KUZU

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.”

Muhammed Ali SOLAK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI KRİSTAL YAPIYA SAHİP Mg-Li ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Muhammed Ali SOLAK

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Alper İNCESU

Ocak 2022, 61 sayfa

Bu tez çalışmasında, sabit oranlarda Zn ve Ca elementleri içeren Mg matrisli alaşım sistemlerinde bulunan farklı Li oranlarının etkileri doğrultusunda hem SPH kafes yapısı, hem çift fazlı SPH+HMK kafes yapıları, hem de sadece HMK kafes yapısına sahip 3 farklı Mg-Li-Zn-Ca alaşım sistemi incelenmiştir. ASTM standartlarına göre LZX110, LZX420 ve LZX920 şeklinde isimlendirilen bu alaşımlar; LZX110 alaşımı sadece α -Mg(Li) faz içeriğine sahipken LZX920 alaşımı sadece β -Li(Mg) faz içeriğine sahiptir. LZX420 alaşımı ise içeriğinde hem α -Mg(Li) fazını hem de β -Li(Mg) fazını bulunduran çift fazlı bir yapıya sahip olduğu XRD ve SEM-EDS analiz sonuçlarından anlaşılmıştır. Zn ve Ca'un alaşımların yapıları içerisinde ayrı bir faz yapısı oluşturmayıp matris fazlar içerisinde çözünerek katı eriyip sertleşmesi meydana getirdiği anlaşılmıştır. Oluşan bu farklı faz yapılarının, alaşımların korozyon özelliklerine etkilerinin araştırılması için tafel ekstrapolasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve daldırma korozyon testleri uygulanmıştır. Böylelikle hem

farklı kristal yapıların korozyon davranışlarına etkisi hem de Zn ve Ca elementlerinin Mg-Li alaşımlarına birlikte ilavesinin korozyon davranışlarına etkisi kapsamlı bir şekilde ortaya konulmuştur. Tafel ekstrapolasyon testi sonucu elde edilen korozyon hızları kıyaslandığında LZX920 (78,44 mm/yıl) < LZX420 (81,30 mm/yıl) < LZX110 (85,57 mm/yıl) olarak tespit edilmiştir. Kristal yapının SPH'den HMK'ya doğru dönüşümüyle birlikte korozyon hızlarında azalan bir eğilim gözlemlenmiştir. Elektro kimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen R_s değerleri karşılaştırıldığında LZX920 ($215,9 \Omega\text{cm}^2$) < LZX420 ($181,3 \Omega\text{cm}^2$) < LZX110 ($134,4 \Omega\text{cm}^2$) şeklinde bir sıralamayla bulunmuştur. Bu sıralama tafel ekstrapolasyon ile elde edilen sıralamayla tutarlılık göstermektedir. Daldırma korozyon testinde elde edilen ortalama korozyon hızları kıyaslandığında ise LZX420 (1,74 mm/yıl) > LZX920 (1,63 mm/yıl) > LZX110 (0,53 mm/yıl) sıralama tespit edilmiştir. Daldırma korozyon testinden elde edilen sonuçların, tafel ekstrapolasyon ve elektro kimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen sonuçlardan tamamen farklı bir sıralamada ve büyüklüğündeki hızlarının ortaya çıkmasının sebebi, elektrokimyasal korozyon testinden elde edilen sonuçların, korozyonun başlangıç aşamasındaki agresif periyodu ve kısa sürede ölçülmesidir. Korozyon kalıntıları nedeniyle yüzeyde pasivasyon olmadığı için kısa sürede ve temiz yüzeyde yapılan elektrokimyasal korozyon testlerinin sonuçlarından elde edilen korozyon hızları çok daha yüksektir.

Anahtar Sözcükler : Mg-Li alaşımları, korozyon, HMK, SPH

Bilim Kodu : 91513

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIORS OF Mg-Li ALLOYS WITH DIFFERENT CRYSTAL STRUCTURES

Muhammed Ali SOLAK

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgy and Material Science Engineering

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Alper İNCESU

January 2022, 61 pages

In this thesis study, both SPH lattice structure, dual-phase SPH+HMK lattice structures and 3 different Mg-Li-Zn-structures with only HMK lattice structure, as a result of the effects of different Li ratios in Mg matrix alloy residues containing fixed ratios of Zn and Ca elements, were investigated. Ca alloy system shielding. These alloys, named as LZX110, LZX420 and LZX920 according to ASTM standards; LZX110 alloy has only α -Mg(Li) phase content while LZX920 alloy has only β -Li(Mg) phase content. XRD and SEM-EDS analysis results show that LZX420 alloy has a biphasic structure containing both α -Mg(Li) phase and β -Li(Mg) phase. It has been understood that the alloys of Zn and Ca do not form a separate phase structure in their structures, but solid melt and hardening occurs by dissolving in the matrix phases. Tafel extrapolation, electrochemical impedance spectroscopy and expenditure operations were applied to prolong the corrosion properties of these different phase structures and alloys. Impedance spectroscopy and immersion corrosion tests were applied. Thus, both the

effect of different crystal structures on the corrosion behavior and the effect of the addition of Zn and Ca elements on the corrosion behavior of Mg-Li alloys have been comprehensively revealed. When the corrosion rates obtained as a result of the Tafel extrapolation test were compared, it was determined that LZX920 (78.44 mm/year) < LZX420 (81.30 mm/year) < LZX110 (85.57 mm/year). A decreasing trend in corrosion rates was observed with the transformation of the crystal structure from SPH to HMK. When the R_s values obtained by electrochemical impedance spectroscopy were compared, it was found that LZX920 ($215.9 \Omega\text{cm}^2$) < LZX420 ($181.3 \Omega\text{cm}^2$) < LZX110 ($134.4 \Omega\text{cm}^2$). This ranking is consistent with the ranking obtained by Tafel extrapolation. When the average corrosion rates obtained in the immersion corrosion test were compared, the order of LZX420 (1.74 mm/year) > LZX920 (1.63 mm/year) > LZX110 (0.53 mm/year) was determined. The reason why the results obtained from the immersion corrosion test appear in a completely different order and magnitude than the results obtained with Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy, is that the results obtained from the electrochemical corrosion test are measured in the aggressive period at the initial stage of corrosion and in a short time. Since there is no passivation on the surface due to corrosion residues, the corrosion rates obtained from the results of electrochemical corrosion tests performed in a short time and on a clean surface are much higher.

Key Word : Mg-Li alloys, corrosion, BCC, HCP

Science Code : 91513

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın Dr. Öğr. Üyesi Alper İNCESU hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında korozyon özelliklerinin incelendiği Mg-Li alaşımları “MgZnCa Alaşımlarının Yorulma Özelliklerinin Farklı Lityum Oranlarına Bağlı Olarak İncelenmesi” başlıklı Destek Projesi (Proje No: FDT-2020-2384) kapsamında üretilmiőtir. Alaşımların üretimi için sağladığı maddi desteklerden dolayı Karabük Üniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her türlü desteği koőtulsuz sunan anneme, babama ve kardeőlerime hayat boyu minnettarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	5
Mg-Li ALAŞIMLARI.....	5
2.1. Mg-Li İKİLİ ALAŞIM SİSTEMLERİ.....	5
2.2. Mg-Li-Ca ÜÇLÜ ALAŞIM SİSTEMLERİ	9
2.3. Mg-Li-Zn ÜÇLÜ ALAŞIM SİSTEMLERİ	15
2.4. Mg-Li-Zn-Ca DÖRTLÜ ALAŞIM SİSTEMLERİ	17
BÖLÜM 3	19
Mg-Li ALAŞIMLARINDA KOROZYON	19
3.1. KOROZYON.....	19
3.2. KOROZYON TÜRLERİ.....	20
3.3. MG ALAŞIMLARINDA KARŞILAŞILAN KOROZYON TÜRLERİ.....	21
3.3.1. Galvanik (Elektrokimyasal) Korozyon.....	21
3.3.2. Bölgesel Korozyon	22
3.3.3 Korozyon Yorulması	22
3.3.4. Çukurcuk Korozyonu.....	23

	<u>Sayfa</u>
3.3.5. Taneler Arası Korozyon	25
3.3.6. Aralık Korozyonu	26
3.3.7. Erozyon (Aşınma) Korozyonu.....	27
3.3.8. Stres Çatlağı Korozyonu.....	29
BÖLÜM 4	31
KOROZYON HIZI ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ.....	31
4.1 KOROZYON HIZI ÖLÇÜMÜ	31
4.2. TAFEL EKSTRAPOLASYON YÖNTEMİ	31
4.3. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS).....	32
4.4. AĞIRLIK KAYBI YÖNTEMİ	33
BÖLÜM 5	34
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
5.1.ALAŞIM TASARIMI	34
5.2. Mg-Li-Zn-Ca ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ.....	34
5.3. HOMOJENİZASYON ISIL İŞLEMİ.....	36
5.4. ALAŞIMLARIN ELEMENTEL ANALİZİ.....	36
5.6. ALAŞIMLARIN FAZ ANALİZİ.....	36
5.7. ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL ANALİZLERİ	37
5.8. KOROZİF ORTAM	37
5.9. KOROZYON TESTLERİ	37
BÖLÜM 6	39
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. ELEMENTEL (OES) ANALİZ SONUÇLARI	39
6.2. ALAŞIMLARIN FAZ ANALİZ SONUÇLARI	40
6.3. ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL ANALİZ SONUÇLARI	41
6.4 DALDIRMA KOROZOYON TESTİ SONUÇLARI	44
6.5 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON TESTİ SONUÇLARI	46
6.6 EIS TESTİ SONUÇLARI	48

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 7	51
SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Mg-Li Faz Diyagmı.....	6
Şekil 2.2.	Farklı oranlardaki Mg-Li alaşımlarının SEM görüntüleri.....	6
Şekil 2.3.	Farklı Li oranlarına sahip Mg-1Li, Mg-3Li ve Mg-Li alaşımlarının NaCl çözeltisi içerisindeki yüzdece ağırlık kayıpları	7
Şekil 2.4.	Magnezyumun sıkı paket hegzagonal kristal yapısı.....	8
Şekil 2.5.	Mg alaşımında at.%Li'nin, aksenal c/a oranına etkisi	9
Şekil 2.6.	Mg-Ca alaşımlarının havada tutuşma noktaları	10
Şekil 2.7.	Mg-Li-Ca Alaşımlarında oksit filminin doğal oluşum mekanizmasının şematik diyagramı	11
Şekil 2.8.	Mg-Li-Ca Faz Diyagramı.....	14
Şekil 2.9.	Mg-Li-Ca Likidus Yüzeyi.....	14
Şekil 2.10.	İkili faz diyagramları	15
Şekil 2.11.	Ekstürüde edilmiş farklı oranlardaki (ağ%) Mg-Li-Zn alaşımlarının akma dayanımı, çekme dayanımı ve uzama değerleri	17
Şekil 2.12.	Mg _{66-x} Li _x Zn ₃₀ Ca ₄ ün (x=2, 3, 4 ve %5 at.) biyolojik ortamındaki korozyon mekanizmasının şematik diyagramı.....	18
Şekil 3.1.	Galvanik Korozyon Şematik Gösterimi	21
Şekil 3.2.	Bölgesel oyuk korozyonun tipik görüntüsü	22
Şekil 3.3.	Simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) ekstürüde edilmiş Mg alaşımının korozyon yorulma çatlağı görüntüsü.....	23
Şekil 3.4.	Korozyon yorulması şematik gösterimi	23
Şekil 3.5.	Pasifleştirilmiş bir metalin klorür kaynaklı çukurlaşma korozyonunun şematik gösterimi	24
Şekil 3.6.	Pitting korozyon şekilleri	25
Şekil 3.7.	Taneler arası korozyon görüntüsü.....	26
Şekil 3.8.	Malzeme yüzeyinde oluşan aralık korozyonu görüntüsü.....	27
Şekil 3.9.	Numunenin sırasıyla 5x, 10x ve 20x büyütme değerlerinde görüntüleri	28
Şekil 3.10.	Stres çatlağı oluşum şeması.....	30
Şekil 3.11.	Stres çatlağı korozyonu şematik gösterimi.....	30
Şekil 5.1.	Alaşımlarda oluşan korozyon tiplerinin SEM görüntüleri	39

Sayfa

Şekil 6.1. Dökümden sonra kalıptan çıkmış dökümlere ait makro görüntüler	40
Şekil 6.2. Alaşımların analiz sonucunda elde edilen karşılaştırmalı XRD-patternleri	41
Şekil 6.3. Alaşımlara ait genel SEM görüntüleri.....	42
Şekil 6.4. Alaşımlara ait detaylı SEM görüntüleri	42
Şekil 6.5. Alaşımlarda EDS analizi yapılan noktaların SEM görüntüleri	43
Şekil 6.6. Korozyon Hızları ve Daldırma süreleri.....	44
Şekil 6.7. Alaşımlarda oluşan korozyon tiplerinin mikroyapı görüntüleri.....	45
Şekil 6.8. Alaşımlara ait Tafel eğrileri	47
Şekil 6.9. Nyquist grafiği.....	48
Şekil 6.10. Alaşımlara ait eşdeğer devre	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1. Üretimi planlanan alaşımların tasarlanan kompozisyonları.....	34
Çizelge 5.2. Alaşımlar tasarlanması için kullanılan malzemelerin üretici firma teknik bilgileri.....	35
Çizelge 6.1. Üretimi gerçekleştirilen 3 alaşıma ait optik emisyon spektrometresi sonuçları.....	39
Çizelge 6.2. EDS analiz sonuçları.....	43
Çizelge 6.3. Elektrokimyasal korozyon test parametreleri ve sonuçları.....	47
Çizelge 6.4. Alaşımlara ait EIS sonuçları	49
Çizelge 6.5. Elektrokimyasal korozyon testi ile daldırma korozyon testlerinden elde edilen korozyon hızlarının karşılaştırılması	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

A	: angstrom
AC	: alternatif akım
Ca	: kalsiyum
Cl	: klor
eV	: elektron volt
Fe	: demir
H ₂	: hidrojen
HMK	: hacim merkezli kübik
Li	: lityum
Mg	: magnezyum
Na	: sodyum
Ni	: nikel
O ₂	: oksijen
R	: direnç
SE	: second electron
SHP	: sıkı hegzagonal paket
UV	: mor ötesi
Zn	: çinko
Ω	: ohm
θ	: kutupsal açı
σ	: normal gerilme
°C	: santigrat derece

KISALTMALAR

ASTM: American Society for Testing and Materials (American Society for Testing and Materials)

CCD : Corrosion Current Densities (Korozyon Akım Yoğunlukları)

CF : Corrosion Fatigue (Korozyon Yorgunluğu)

CR : Corrosion Rate (Korozyon Hızı)

EDS : Energy Dispersive Spectrometry (Enerji Dağıtıcı Spektrometreler)

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)

ICDD : International Centre for Diffraction Data (Uluslar Arası Kırınım Verileri Merkezi)

OCP : Open Circuit Potential (Açık Devre Potansiyeli)

OES : Optical Emission Spectroscopy (Optik Emisyon Spektrometresi)

SAED : Selected Area Electron Diffraction (Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı)

SBF : Simulated Body Fluid (Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı)

SCC : Stress Corrosion Crack (Stres Korozyon Çatlama)

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)

XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınım Analizi)

XRF : X-Ray Fluorescence (X-ışını Floresans Spektrometrisi)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Magnezyum ve alaşımları sahip oldukları düşük yoğunluk ($1,78 \text{ gr/cm}^3$) ve yüksek özgül mukavemet özellikleri sayesinde otomotiv havacılık ve biomedikal başta olmak üzere birçok endüstriyel uygulama alanı için yapısal metalik malzeme olarak ilgi çekmektedir [1]. Magnezyum ve alaşımları sıkı paket hekzagonal (SPH) kristal yapıda olup oldukça sınırlı sayıda kayma düzlemine sahiptir [2]. SPH kristal yapıdaki malzemelerin bir özelliği olarak da oda sıcaklığında zayıf plastiklik ve sınırlı şekillendirilebilirliğe sahiptirler [3]. Uygun alaşım elementi ilaveleri ve yeniden kristalleşme sıcaklığının üzerinde uygulanan plastik şekillendirme işlemleri ile magnezyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri üzerinde iyileştirmeler yapılabilmektedir. Bu iyileştirmeler için birçok ikili, üçlü ve dörtlü alaşım sistemleri geliştirilmiştir [1].

Magnezyum-Lityum ikili alaşım sistemi, magnezyuma çok daha düşük yoğunluğa sahip lityum ilavesi (0.58 g/cm^3) ile yüksek ağırlık kazancının son derece önemli olduğu havacılık ve uzay, savunma sanayi ve biomedikal endüstrisi gibi uygulama alanları için oldukça cazip bir alaşım sistemi ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [4,5]. Çünkü lityum ilavesi ile magnezyum alaşımının özküttesi $1,35\text{-}1,65 \text{ gr/cm}^3$ aralığına çekilerek oldukça düşük yoğunluğa sahip bir alaşım sistemi elde edilebilmektedir [6].

Ayrıca magnezyuma alaşım elementi olarak lityum ilavesi içerikteki lityum oranına bağlı olarak SPH kristal yapısının HMK kristal yapıya dönüşmesine sağlayarak kayma düzlemi sayısının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, Li içeriği ağırlıkça %5,7–11 aralığında olduğunda, Mg – Li alaşımları oda sıcaklığında hem α -Mg (SPH) hem de β (HMK) fazlarından oluşan iki fazlı bir yapıya sahiptir [7-8]. Bu nedenle, çift fazlı ($\alpha + \beta$) Mg-Li alaşımları, tek fazlı alaşımlardan genellikle daha kapsamlı mekanik özelliklere (iyi bir mukavemet ve uzama kombinasyonu ve yüksek plastisite) sahip

olduğu için oldukça kabul edilebilir mekanik özelliklere sahip alaşım elde edilmiş olmaktadır [9]. Mg alaşımlarına ağırlıkça %11'den fazla Li ilavesi, yapının tek bir HMK kristal yapıya sahip β fazına dönüşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, Mg alaşımlarında Li ilavesi şekillendirilebilirliği önemli ölçüde artırabilmektedir [10].

Mg-Li bazlı alaşımlar diğer alaşım sistemlerine göre bu avantajlara sahip olsalar da geniş uygulamalarını sınırlayan bazı dezavantajlar hala mevcuttur. Ana dezavantajlar, üç ağıdan özetlenebilmektedir [6]. İlk olarak hem Mg hem de Li oldukça aktif elementlerdir. Spesifik olarak, Mg bazlı alaşımlara Li'nin dahil edilmesi, oda sıcaklığında bile Li oksidasyonunun bir sonucu olarak Mg-Li alaşımlarının hazırlanması ve işlenmesi için önemli zorluklar getirmektedir. İkincisi, düşük korozyon direnci, endüstriyel uygulamalar için Mg ve Mg-Li bazlı alaşımlarının temel sorunudur. Üçüncüsü, Mg-Li bazlı alaşımlar nispeten düşük dayanıklılığa sahiptirler. Mg-Li bazlı alaşımların bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için ilave alaşım elementleri ile üçlü ve dörtlü alaşım sistemleri oluşturulmuştur [11–15].

Kalsiyum (Ca) ve Çinko (Zn) ilave edilen alaşım elementleri arasında ön plana çıkan başlıca elementlerdir. Ca (1,54 gr/cm³), Mg-Li alaşımlarının yoğunluğunu daha da azaltma ve sınırlı katı çözünürlüğü ile ikincil faz(lar) oluşturarak mukavemet arttırma potansiyeline sahiptir [16]. Kalsiyumun ayrıca erimiş magnezyumun tutuşmasını engellediği de bilinmektedir [17]. Oksidasyon direncinin iyileştirilmesi, Mg alaşımlarının yapısal malzemeler olarak uygulanması için ele alınması gereken önemli bir konudur ve Ca'nın Mg-Li alaşımlarının katı oksidasyonunu azalttığı bildirilmiştir [18].

Zn, Mg-Li alaşımlarının sünekliliğinden ödün vermeden mukavemeti geliştirdiği bilindiği için üçlü sistem için uygun bir alaşım elementidir [19]. Atom yüzdesi olarak alaşıma ilavesine bakıldığında çinko alüminyumdan çok daha fazla mukavemet arttırma özelliğine sahiptir. Zn ilavesi hem α hem de β fazlarında yüksek katı çözünürlüğü nedeniyle Mg-Li alaşımının mekanik özelliklerini iyileştirilmektedir. Ayrıca, Mg-Li alaşımlarının soğuk şekillendirilebilirliği de Zn ilavesiyle geliştirilebilmektedir.

Zn ve Ca'un ayrı ayrı ilave edilmiş olduğu üçlü alaşım sistemleri ikili Mg-Li alaşım sistemine göre mekanik ve korozyon özellikleri bakımından iyileştirmeler göstermekle beraber çok daha üstün özelliklerinin elde edilebilmesi için dördü alaşım sisteminin (Mg-Li-Zn-Ca) geliştirilmesi gerekli görülmüştür. Bu alaşım sistemi ilk olarak Li ve diğerleri [20] tarafından 2006 yılında çalışılmıştır. Mg-9ağ%Li-2ağ%Zn alaşımına 0,1-0,5 ve 1 ağ.% oranlarında Ca ilave etmişlerdir. %0,5'e kadar Ca ilavesinin tane incelmelerini netice verdiği tespit etmişlerdir. Oda sıcaklığında haddeledikleri 1 ağ.% Ca içeren alaşımın akma ve çekme mukavemetlerinde %28 ile %25 oranlarında iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında yapıda oluşan $Ca_2Mg_6Zn_3$ fazından dolayı uzama kötüleşmiştir.

Remennik ve diğerleri [21] Mg-7.5Zn-6.5Li-2.25Ca ile çalışmışlardır. CBED, SAED ve EDS yöntemleri ile yapı ve kompozisyon analizi yapmışlardır. Alaşımında $Mg_{31}Zn_{26}Ca_{13}Li_8$ fazını tespit etmişlerdir. Kim ve diğerleri [15] Mg-11Li-0.4Ca, Mg-11Li-6Zn and Mg-11Li-6Zn-0.4Ca alaşımlarının mikroyapısal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Mg-11Li-6Zn-0.4Ca alaşımında Mg_2Zn_3Li fazı ve Mg-Zn-Ca içeren fazlar tespit etmişlerdir. Mg-11Li alaşımına Zn ve Ca'un birlikte ilavesi, dinamik yeniden kristalleşmenin teşvik edilmesi ve Mg_2Zn_3Li fazı ve Mg-Zn-Ca intermetalik bileşiklerin oluşumu nedeniyle sıcak ekstrüzyon işlemi sırasında tane büyümesinin baskılanması nedeniyle tane incelmeye neden olmuştur. Zn ve Ca birlikte ilavesi, Mg-11Li alaşımlarının uzamasını azaltmadan mukavemetini geliştirmiştir.

Mg-Li alaşımlarının mekanik özellikleri üzerine kapsamlı çalışmalarla karşılaştırıldığında, Mg-Li alaşımını korozyon davranışlarının araştırılması üzerine araştırmalar bugüne kadar yetersiz kalmaktadır. Lityumun magnezyumdan çok daha fazla elektrokimyasal/kimyasal aktif olduğu iyi bilinmektedir, çok bileşenli Mg matrisine Li'nin eklenmesi sulu çözeltideki Mg matrisinin bütünlüğünü daha da bozabilir ve geleneksel Mg alaşımlarından daha kötü bir korozyon direncine neden olabilir [22,23]. Mg-Li alaşımlarının korozyon direncini iyileştirmek için, matris mikro yapısının düzenlenmesi (alaşımlama, ikinci fazlar, deformasyon, ısıl işlem) ve yüzey modifikasyonu yaygın yöntemlerdir [24-27].

Son zamanlarda, yüzeyde biriken koruyucu ve kendi kendini iyileştiren Li_2CO_3 filmine atfedilen Mg-Li sisteminde yüksek korozyona dayanıklı Mg alaşımı rapor edilmiştir [28-30]. Li ve ark. ikili HMK Mg-14Li alaşımının korozyon direncinin 0.1M NaCl çözeltisine daldırma süresi ile arttığını ve her zaman SPH Mg-4Li ve SPH + HMK Mg-7.5Li alaşımlarından daha yüksek olduğunu bildirmiştir [31]. Bu hipotezi takiben, Mg-Li alaşımlarının korozyon davranışları veya yüzey filmi, farklı lityum içeriğine sahip SPH Mg-Li alaşımları için olası korozyon direnci farkını ima ederek, lityum konsantrasyonu ile yakından ilişkilendirilmelidir. Öte yandan, lityum konsantrasyonunun Mg-Li alaşımlarının mekanik ve korozyon performansı üzerindeki etkisinin, kristalografik yapıları lityum içeriği ile değişeceğinden, tüm Mg-Li sistemleri için kapsanamayacağı görülmektedir.

Kapsamlı literatür taraması neticesinde hem Zn ve Ca elementlerinin mekanik özelliklerine kristal yapı modifikasyonu (tane boyutu, ikincil faz çökeltileri vb.) ile etkileri hem de SPH, SPH +HMK, HMK gibi üç farklı kristal yapı oluşumunun Mg-Li alaşımlarının korozyon davranışları göz önünde bulundurulduğunda bu üç farklı kristal yapıya sahip Mg-Li-Zn-Ca alaşımlarının korozyon davranışlarının karşılaştırılmalı olarak incelenmesi son derece ilgi çekici bir çalışma olarak ön plana çıkmaktadır.

BÖLÜM 2

Mg-Li ALAŞIMLARI

2.1. Mg-Li İKİLİ ALAŞIM SİSTEMLERİ

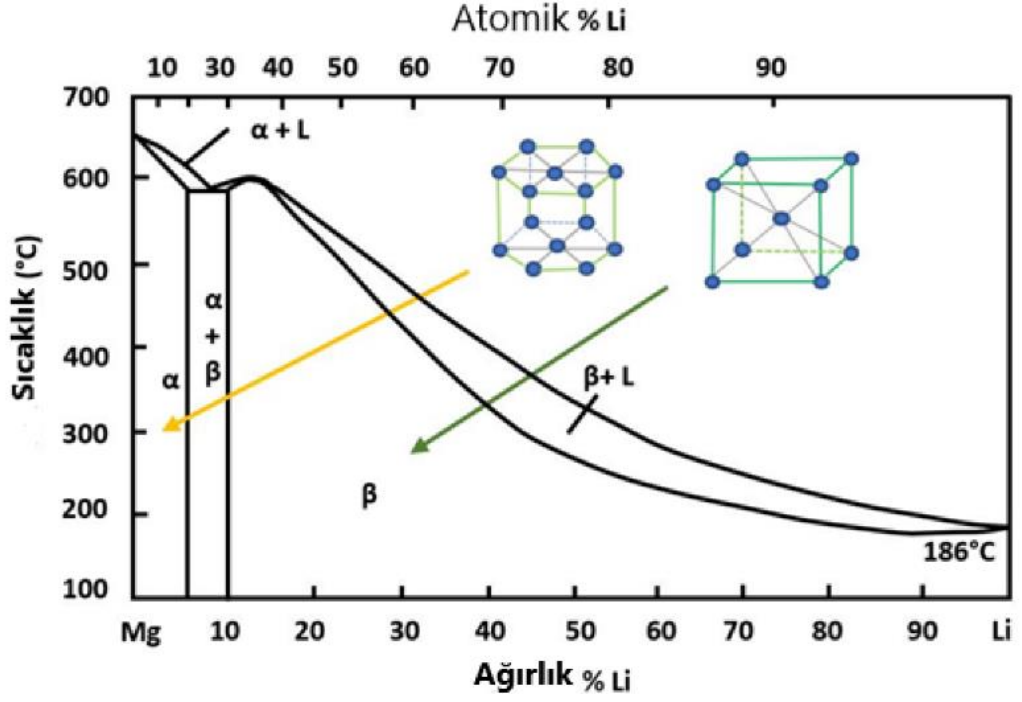
Magnezyum (Mg ($1,78 \text{ gr/cm}^3$)), en hafif alaşım elementi olan Lityum (Li ($0,53 \text{ gr/cm}^3$)) ile alaşımlanması ultra hafif Mg alaşımı eldesini mümkün kılmaktadır [32]. Li ilavesi ile Mg alaşımının öz kütlesi $1,35-1,65 \text{ gr/cm}^3$ aralığına çekilerek oldukça düşük yoğunluğa sahip bir alaşım sistemi eldesini mümkün kılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan sıkı paket hegzagonal (SPH) Mg alaşımları ile karşılaştığında Mg-Li kafes yapısı, magnezyumun diğer alaşım elementlerine kıyasla benzersiz kristal kafes yapısı sergilemektedir.

Mg-Li alaşımı oda sıcaklığında;

- Li ağı. %5,5'ten az içermekte ise α -Mg hegzagonal sıkı paket hegzagonal (SPH) yapıda,
- Li ağı.%10,3'ten fazla içermekte ise β -Li hacim merkezli kübik (HMK) yapıda,
- Li ağırlıkça %5,5 ile %10,3 arasında ise içermekte ise α -Mg+ β -Li şeklinde dubleks bir yapı oluşmaktadır.

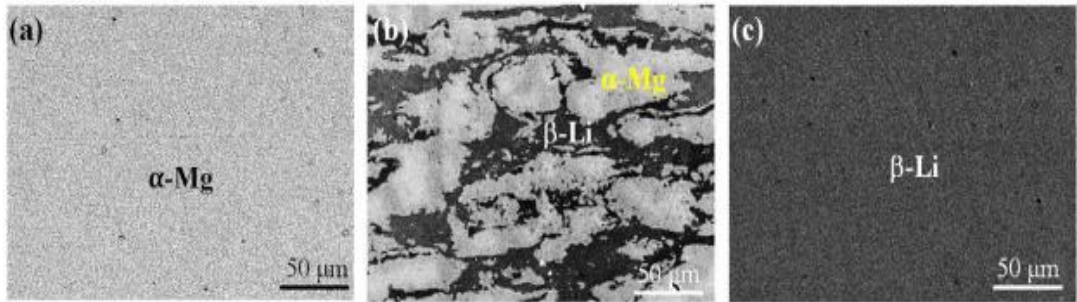
Şekil 2.1'de α -Mg, β -Li ve α -Mg+ β -Li fazları gösterilmiştir.

Yaygın Mg alaşımlarının korozyon direncini arttırmak için matrisin mikro yapısı (alaşım, ikinci fazlar, deformasyon, ısıl işlem [33]) ve yüzey modifikasyonları için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [34]. Li'nin Mg'den çok daha fazla olan elektrokimyasal özelliği faktörü ve buna bağlı olarak düşük elektronegatiflik değeri (Li:0,98, Mg:1,31), Li'nin Mg'içerisinde çözelti oluşturma eğilimini (Li'nin, Mg içerisindeki katı çözünürlük miktarı max. ağı.%18,53'tür) arttırmakta ve sıkı paket hegzagonal yapıdaki Mg'nin c/a oranını azaltmaktadır [35].



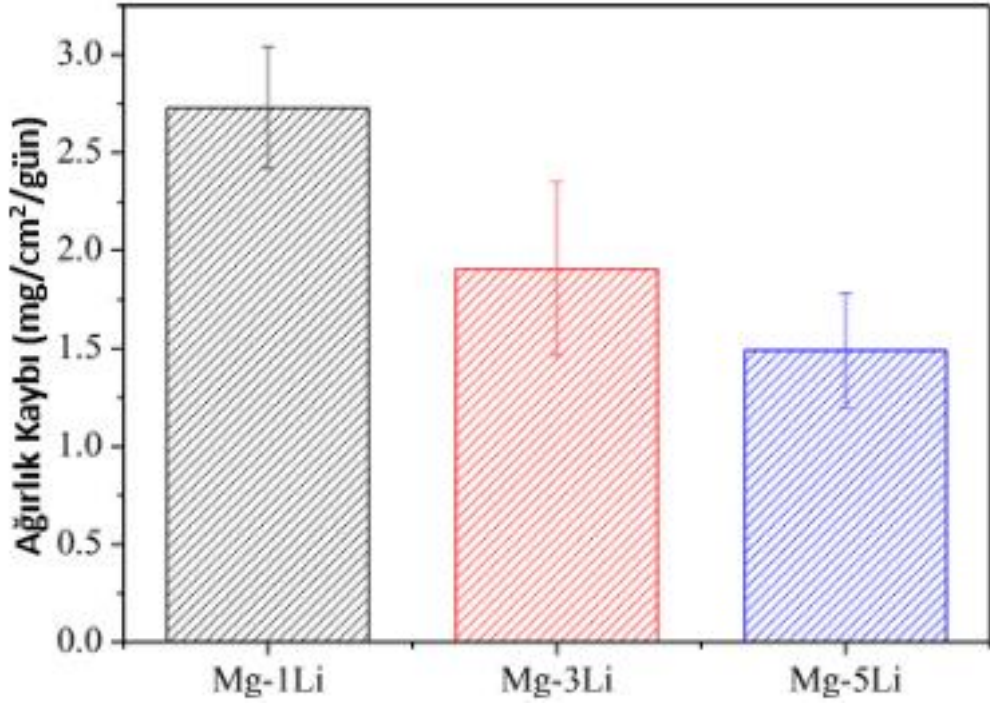
Şekil 2.1. Mg-Li Faz Diyagramı (at%, ağı%) [36].

Yapılan çalışmalara göre Mg-Li alaşımlarında farklı Li konsantrasyonları ile mikro yapısındaki (Şekil 2.2’de verilmiştir.) ve korozyon özelliklerindeki değişimler (Şekil 2.3’te verilmiştir.) somut olarak tespit edilmiştir. Şekil 2.2’de verilmiş olduğu gibi, Mg-Li alaşımlarına ağı.%4, ağı.%7,5 ve ağı.%14 Li oranları alaşımlandırılmasının ardından faz farklılıkları SEM cihazında görüntülenmiştir.



Şekil 2.2. Farklı oranlardaki Mg-Li alaşımlarının SEM görüntüleri. a) Mg-4Li, b) Mg 7.5Li, c) Mg-14Li [37].

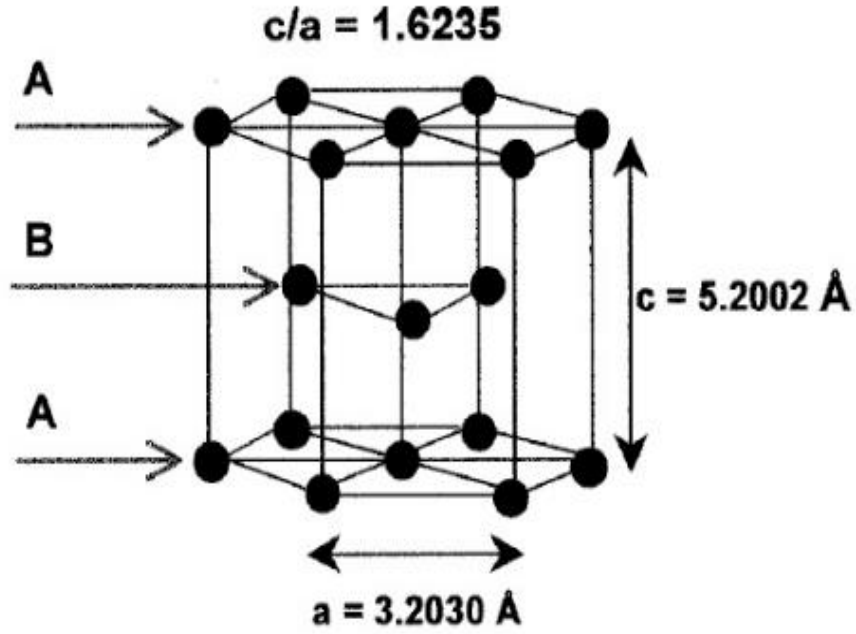
Mg-Li alaşımları, Li içermeyen Mg alaşımlarına göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Şekil 2.3'te 3 gün boyunca korozif NaCl czeltisinde kalan farklı Li oranının sahip, Mg-1Li, Mg-3Li ve Mg-5Li alaşımlarının ağırlık kayıpları llmő ve Li oranı yüksek olan Mg alaşımlarının daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir [38].



Şekil 2.3. Farklı Li oranlarına sahip Mg-1Li, Mg-3Li ve Mg-Li alaşımlarının NaCl czeltisi içerisindeki yüzdece ağırlık kayıpları [38].

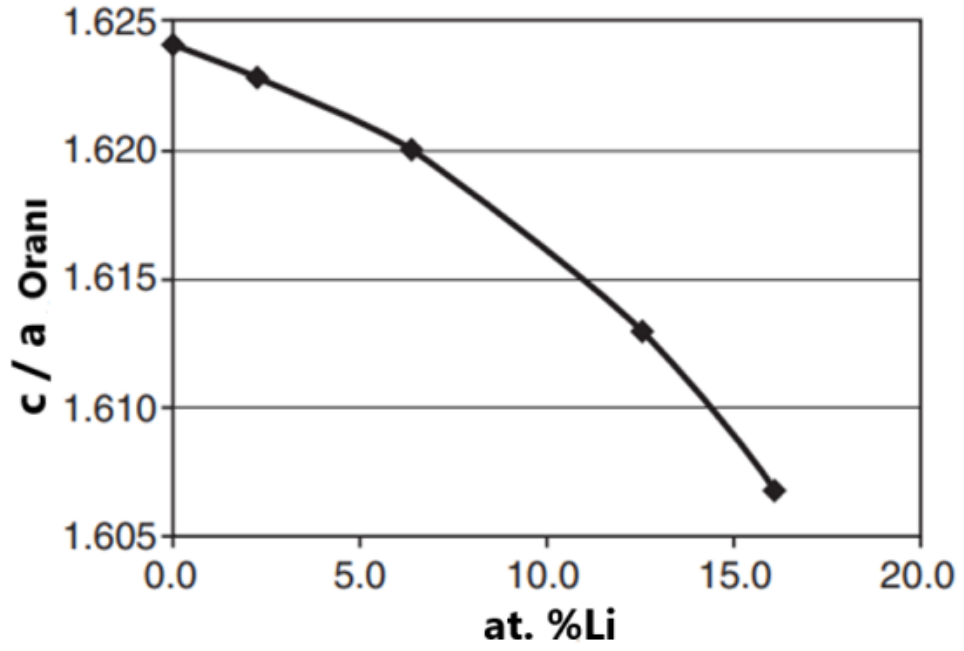
Yaygın Mg alaşımlarına kıyasla Mg-Li alaşımlarında, sıkı paket hegzagonal yapıdaki (SPH) magnezyuma (Şekil 2.4'te verilmiştir.) lityum ilavesinden kaynaklı kafesin eksen (c/a) oranının azalması (Şekil 2.5'te at.% Li'nin c/a oranına etkisi verilmiştir.), prizmatik kaymaların daha kolay etkileőtirilmesi sayesinde mukavemet, uzama kombinasyonu ve yüksek plastize gibi özellikleriyle avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca haddeleme ve ekstrüzyon gibi deformasyon prosesleri, polikristal metallerin mikro yapısını ve mekanik özelliklerini geliőtirmek için araőtırma ve mühendislik alanlarında yaygın olarak uygulanmaktadır.

Deformasyon prosesi sırasında hegzagonal yapıdaki Mg-Li alaşımın ikizlenme davranışları dövme, çekme gibi üretim yöntemlerinde fayda sağlamaktadır [34]. Ancak, Mg-Li alaşımında, matristeki Li yoğunluğundan daha fazla olması durumunda ters orantılı şekilde alaşımın mukavemet ve korozyon direncinin azalmasına neden olmaktadır [39]. Lityumun düşük yoğunluğu nedeniyle alaşım içerisindeki yoğunluğunun fazla olması süneklilik artışını sağlarken mukavemetinin azalmasına yol açmaktadır [40]. Düşük korozyon direnci, endüstriyel-medikal (Örn. Kardiyovasküler stent uygulamalarında düşük mekanik ve yüksek bozunma davranışları [41].) uygulamalar için Mg ve Mg-Li bazlı alaşımlarının temel sorunudur [42].



Şekil 2.4. Magnezyumun sıkı paket hegzagonal kristal yapısı [39].

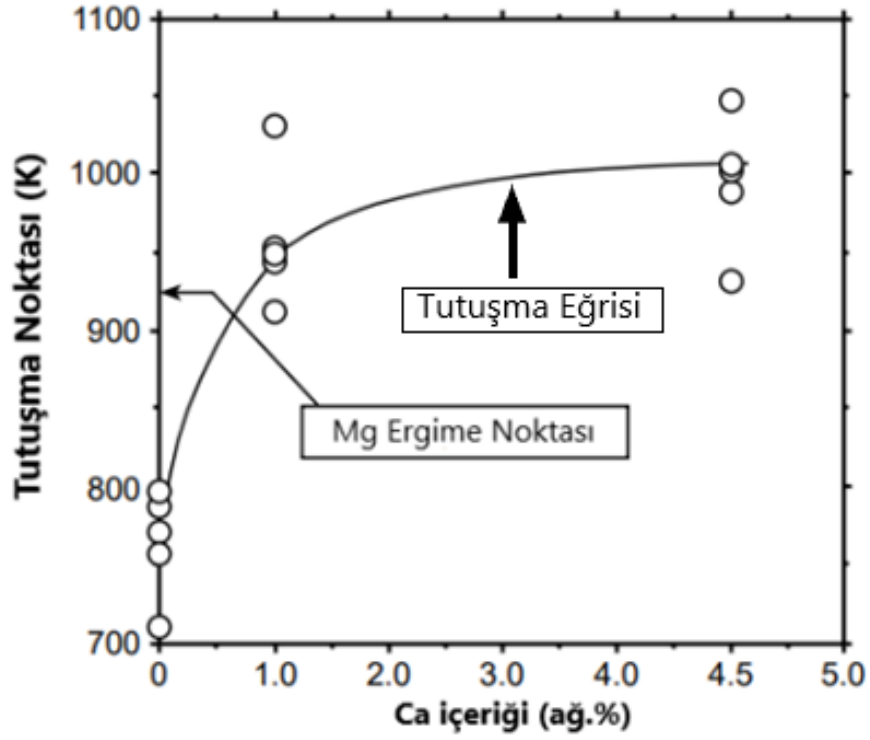
Alaşımdaki Li oranı Mg'nin kristal kafes yapısını etkilemektedir [43]. Magnezyum alaşımlarında kafes yapısını SPH'den, hacim merkezli kübik (HMK) yapıya çevirebildiği bilinen tek element lityumdur [44].



Şekil 2.5. Mg alaşımında at.%Li'nin, eksenel c/a oranına etkisi[43].

2.2. Mg-Li-Ca ÜÇLÜ ALAŞIM SİSTEMLERİ

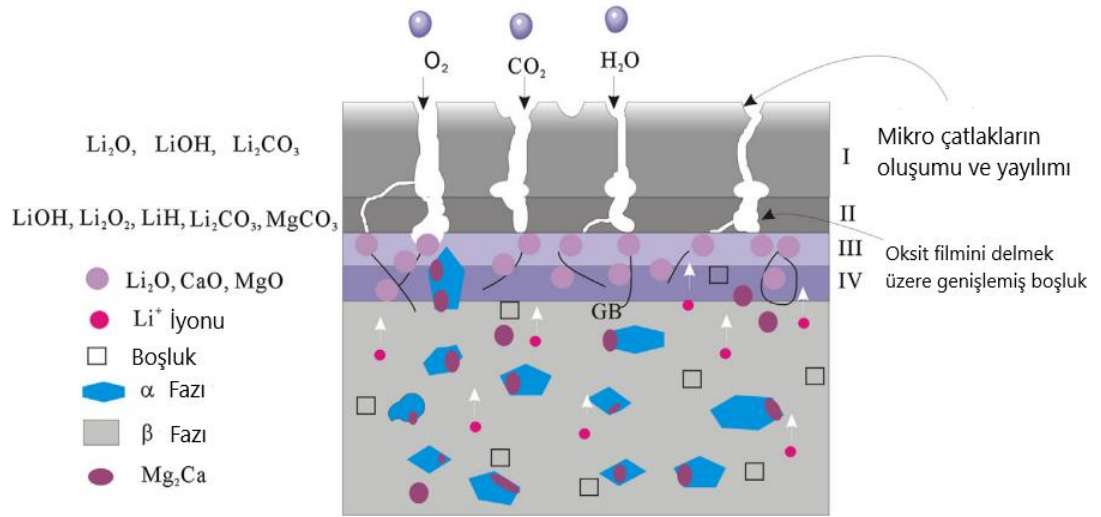
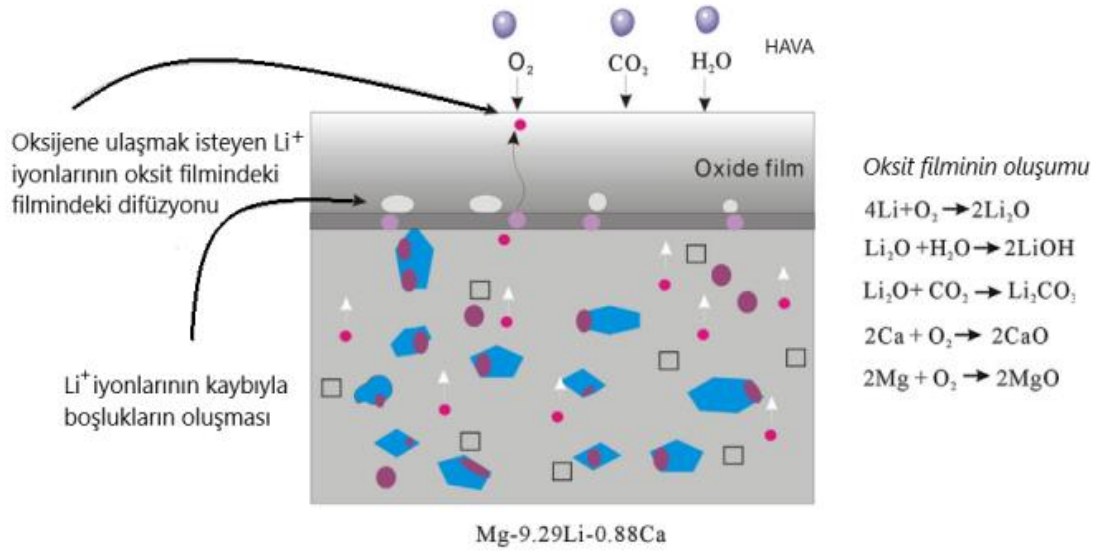
Kalsiyum ((Ca) 1,54 gr/cm³), Mg-Li alaşımlarının yoğunluğunu azaltma (ağ.% Li nispeten düşük alaşımlarda) ve sınırlı katı çözünürlüğü ile ikincil faz(lar) oluşturarak nispeten düşük mukavemet ve sertlikte olan Mg-Li alaşımlarının mukavemetini artırma potansiyeline sahiptir[45]. Ca aynı zamanda, düşük oranlarda ilavesi dahi olsa atmosferik ortamda tutuşma ve yanması kolay olan Mg'nin yanma ve tutuşma ısısını oldukça yükseltmektedir. Ca'nın bu etkisi hem kolay-ekonomik üretilebilirlik ve hemde yapısal kullanımı açısından olumlu etkiler sağlamaktadır [46]. Şekil 2.6'de Ca'nın Mg alaşımlarında tutuşma noktasına etkisi verilmiştir.



Şekil 2.6. Mg-Ca alaşımlarının havada tutuşma noktaları [46].

Magnezyumun, Oksijene (O_2) karşı çok reaktif olduğu bilinmektedir. Yüzeide oluşan magnezyum-oksit (MgO) korozyona karşı etkili bir koruyucu yüzey değildir. Ca içeren Mg alaşımlarında yüzeyde oluşan kalsiyum-oksit (CaO) tabakasının O_2 difüzyonuna karşı daha dirençli bir bariyer oluşturduğu bilinmektedir [45]. Ca'nın katı oksidasyonu azalması Mg alaşımının uygulamaları için önem arz etmektedir. Oksit filmi oluşum mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir.

Kalsiyum kemiklerdeki ana elementlerden birisidir (Ayrıca, Mg alaşımlarının mekanik özellikleri kemiğinkine yakındır [47].) ve potansiyel olarak yoğunluğunun daha da azalmasını, mikro yapıda da iyileşmeler olmasına ve intermetalik Mg_2Ca oluşturarak oksidasyonu sınırlamaktadır. Ticari ve biomedikal uygulamalar için Mg alaşımlarının modifikasyonu için özellikle süneklik ve korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Ca ilavesinin Mg alaşımlarının korozyon direncinde önemli bir etkisi olmamasına rağmen, magnezyuma kalsiyum eklenmesiyle oluşan Mg_2Ca bileşiminin NaCl çözeltilerinde korozyon hızını azalttığı ve kalsiyumun, magnezyum-lityum alaşımlarında korozyonu iyileştirdiği görülmüştür [48].



Şekil 2.7. Mg-Li-Ca Alaşımlarında oksit filminin doğal oluşum mekanizmasının şematik diyagramı [48].

Ca, ergitme sırasında Mg alaşımlarının oksidasyonu azaltabilir ve mukavemeti iyileştirebilir ancak Ca içeriği ağ.% 0.2'nin üzerinde olduğunda alaşımların kırılđanlıđına yol açmaktadır [49]. Mg-Li alaşımları, işleme ve/veya alaşımlama yoluyla mukavemetlerinin ve korozyon dirençlerinin iyileştirilebilmesi koşuluyla, yapısal ve tıbbi implant uygulamaları için umut verici adaylar olabilir.

Mg-Ca alaşımları, olası implant malzemeleri olarak daha iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir (rn. Biolojik olarak parçalanabilen gözenekli magnezyum [50]). Özellikle Ca'nın vücut sıvılarındaki Mg'nin biyolojik bozunma hızını azalttığı, Mg'nin ise katı oksidasyonunu azalttığı bildirilmektedir. Bu hususlar, Mg'nin her ikisi ile alaşımlanmasının Ca ve Li, zellikler açısından fayda sağlayabilir yapısal ve biyomedikal uygulamalar için gerekli olduğunu göstermektedir [51].

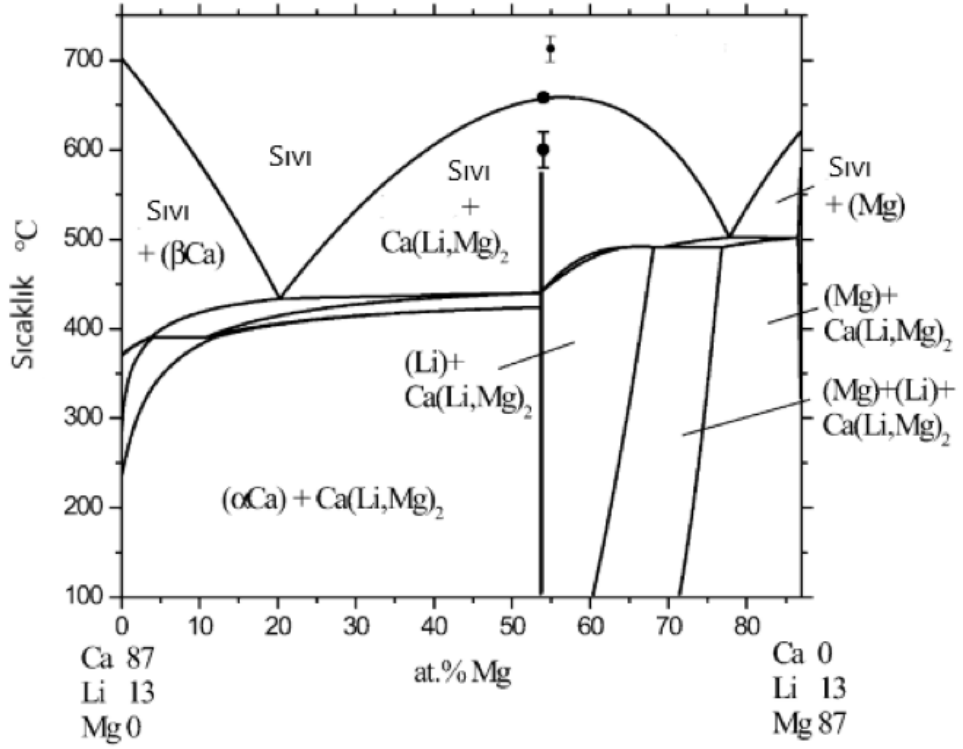
Magnezyum iyonları insan vücudunda büyük miktarlarda bulunur ve birçok metabolik reaksiyonda ve biyolojik mekanizmada yer alır. Bu, magnezyumun insan vücudunda yavaş yavaş zlebildiği, tketelebildiği veya emilebildiği (insan metabolizması için gereklidir ve herhangi bir aşırı Mg zararsız bir şekilde idrarla atılır [52].) metalik biyobozunur bir malzeme olarak işlev görebileceği anlamına gelir [53]. Birçok avantajlar bulundurmasının yanı sıra çeşitli dezavantajlara da sahip olan magnezyumun standart potansiyeli -2,37 eV'dir, bu durum magnezyumun nemli bir ortamda korozyona eğilimli olduğunu göstermektedir [54].

Ca'nın, Mg'da maksimum znme miktarı ağırlıkça %1,34'dr. Ca, tane inceltmesini sağlamakta ve kararlı intermetalik fazların oluşumu (Mg_2Ca gibi) sebebiyle Mg'nin sürünme özelliklerini ve mukavemetini geliştirmektedir [55].

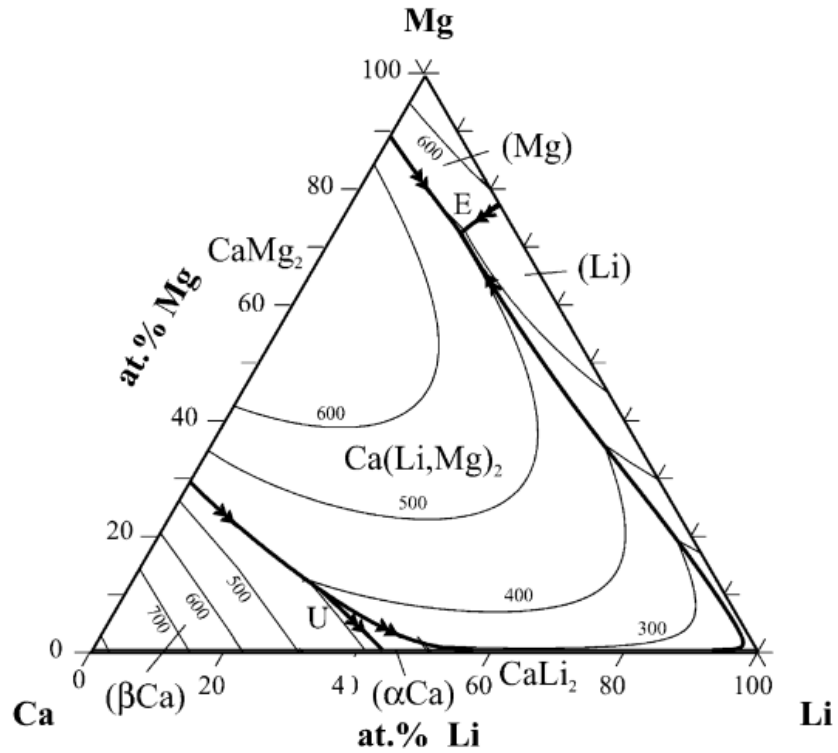
Kalsiyum ilavesinin magnezyum alaşımlarının genel ve çukur korozyon dirençlerini önemli ölçüde arttırdığı çeşitli alışmlarda rapor edilmiştir [56]. (rn. Potansiyodinamik polarizasyon [57] ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS) [58]). Herhangi bir implant malzemesinin gerçek vücut ortamlarında çatlamaya veya kırılmaya karşı yeterli dirence sahip olması esastır. İmplantların başarısız olabileceği en önemli mekanizmalar, stres korozyon çatlaması (SCC) ve korozyon yorgunluğudur (CF) [59].

Mg-Li alaşımları iyi şekillendirebilirlik gösterdiği iyi bilinmektedir ancak nispeten düşük mukavemete ve sertleştirme kapasitesine sahiptir. Kalsiyum, Mg-Li alaşımlarının yoğuluğunu daha da azaltma ve sınırlı katı znrlğ ile ikincil faz(lar) oluşturarak mukavemet sağlama potansiyeline sahiptir. Oksidasyon direncinin iyileştirilmesi, yapısal malzemeler olarak Mg alaşımlarının uygulanması için ele alınması gereken önemli bir konudur ve kalsiyumun Mg-Li alaşımlarının katı oksidasyonunu azalttığı rapor edilmiştir.

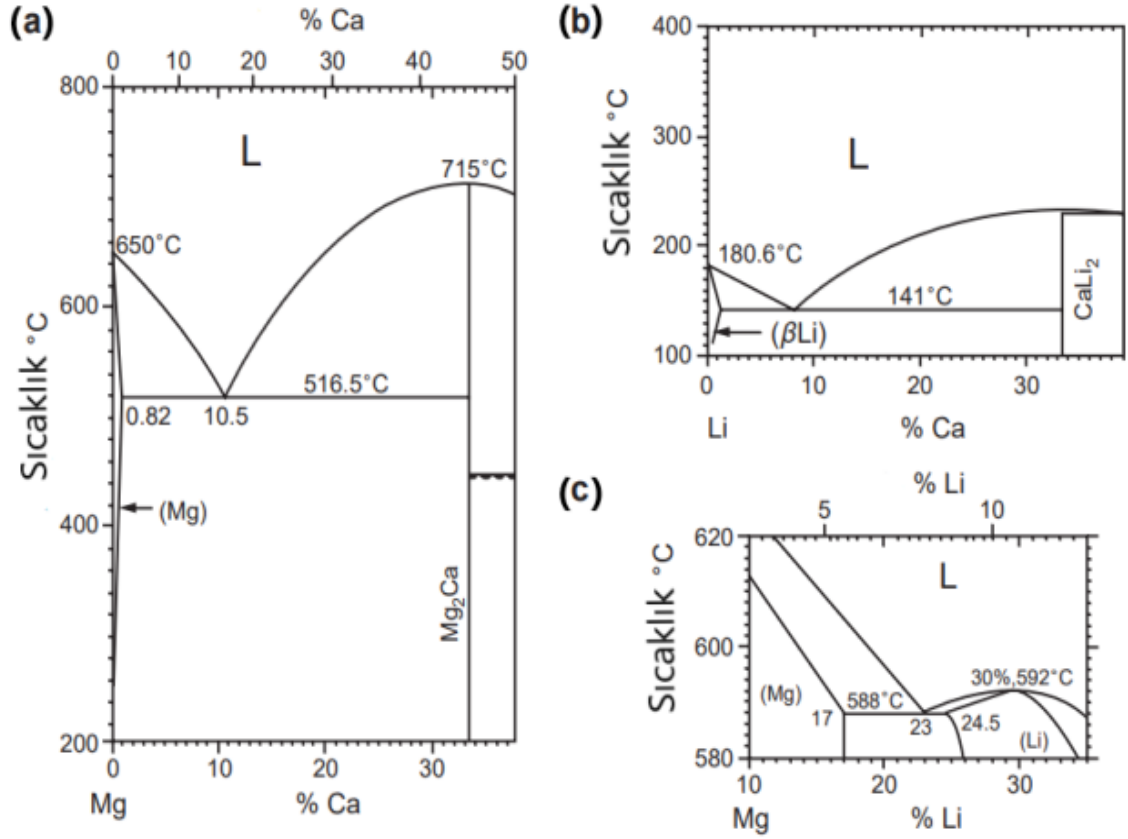
İkili Mg-Ca ve Li-Ca alaşımlarında, hegzagonal α -Mg, CaMg_2 ile dengeyi elde eder ve HMK yapıdaki Li, sırasıyla 516 $^{\circ}\text{C}$ ve 141 $^{\circ}\text{C}$ 'de ötektik oluşturdukları CaLi_2 fazı ile dengededir. (şekil 2.10'te Mg-Li-Ca Faz diyagramı verilmiştir.) Ca, Mg (CaMg_2) ile Li (CaLi_2) ile olduğundan daha büyük bir negatif oluşum entalpisine sahip olduğundan, bir Mg-Li alaşımına kalsiyum katılmasının bir CaMg_2 bileşiği vermesi beklenir [60]. şekil 2.9'da at.% Mg-Li-Ca likidus eğrisi, şekil 2.8'de ise ağ.% ikili faz diyagramları verilmiştir.



Şekil 2.8. Mg-Li-Ca Faz Diyagramı (at.% Mg-Li, Sabit at.%0.5 Ca) [61].



Şekil 2.9. Mg-Li-Ca Likidus Yüzeyi at.% [61].



Şekil 2.10. İkili faz diyagramları ağırlıkça. A) Mg-Ca, b) Li-Ca ve c) Mg-Li [60].

2.3. Mg-Li-Zn ÜÇLÜ ALAŞIM SİSTEMLERİ

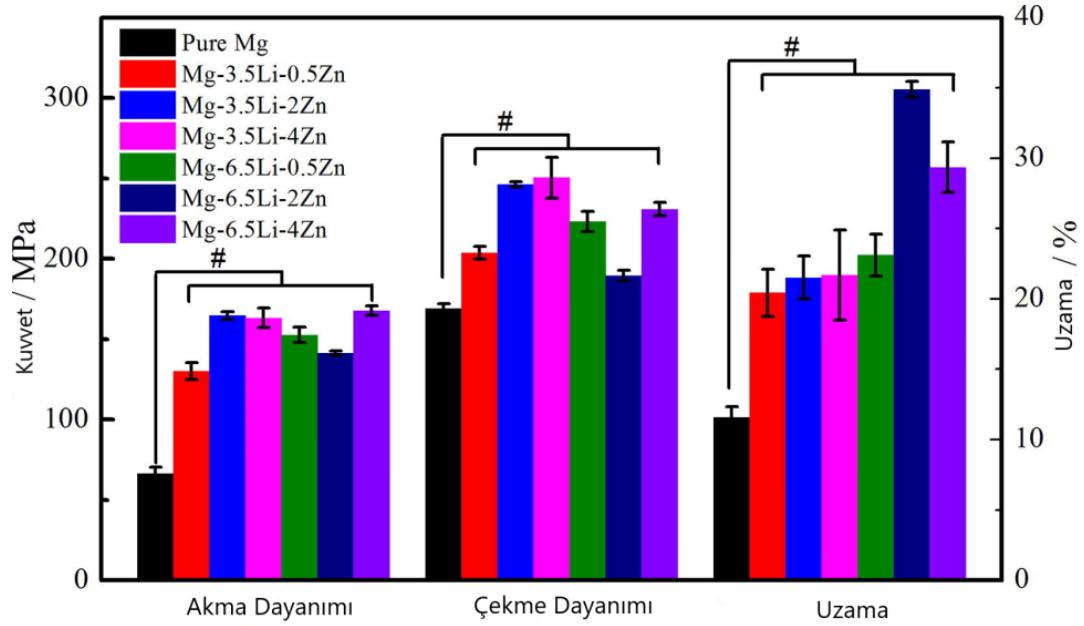
Çinko (Zn: 7,14 g/cm³), magnezyum elementi ile birlikte alaşım elementi olarak kullanılmakta ve içerisindeki yüksek sıcaklıklarda çözünürlük limiti ağırlıkça % 6,2'dir. Zn elementi, katı çözelti sertleşmesi ve yaşlandırma sertleşmesi yoluyla magnezyum alaşımlarında mukavemeti arttırmaktadır. Ayrıca Zn, magnezyum alaşımlarında H₂ gazı salınımını engellemektedir [62]. Çeşitli çalışmalar Mg-Li-Zn-Ca alaşımlarının iyi bir biyoyoumluluğa sahip olduğunu rapor etmektedir [63].

Zn'nin intermetalik bileşikler oluşturduğu ve tane boyutunu iyileştirdiği için yaşlanma sertleşmesi tepkisini arttırdığı bilinmektedir. Az miktarda Zn, katı çözelti ve çökeltme güçlendirmesi nedeniyle mukavemete katkıda bulunur. Çinko, Mg alaşımlarında safsızlık olarak bulunabilecek Fe ve Ni'ye karşı daha anodik olduğundan, zararlı korozyon etkilerinin üstesinden gelmeye yardımcı olur [64].

Katı çözeltilerindeki alaşım elementi Zn'nin H₂ oluşum hızını arttırdığını ve pasif akım (i_{pasif}) yoğunluğunu azalttığı görülmüştür. Ek olarak, daldırma testi sırasında korozyon kaybı miktarının, Zn ilavesi arttıkça doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, genel korozyonun, genel (veya tek tip) korozyon modunda pasiflik bozulmasından sonra ilerlemesi ve dolayısıyla H₂ oluşumu olmasıdır [65]. Örneğin, magnezyumdaki çinkonun kütle fraksiyonu artırılarak magnezyumun korozyon hızı azaltılabilir. Ayrıca çinko, katı bir çözeltiler sertleştirme mekanizması yoluyla magnezyumu etkili bir şekilde güçlendirebilir (Şekil 2.11'de gösterilmiştir, farklı oranlardaki Mg-Li-Zn alaşımlarında Zn oranı arttıkça mukavemet özelliklerinde artışlar görülmüştür.) [66].

Li ve Zn, sırasıyla Mg'den (-2,37 V) daha negatif (Li: -3,04 V) ve daha asil (Zn: -0,76 V) standart hidrojen elektrot potansiyellerine sahip olduğundan, Zn ve Li ilavesinin korozyon hızı üzerinde daha fazla etkisi olduğu görülmüştür [67]. Daha yüksek bir Zn içeriği içeren alaşımda daha hızlı bir hidrojen oluşumu hızının, ZnO'nun daha yüksek iletkenliğinden kaynaklandığını rapor edilmiştir [68].

Mg-Li alaşımları üzerinde kalın fakat gevşek bir oksit filmi oluşur. Li içeren oksitler çoğunlukla dış katmanda zenginleşirken, Mg içeren oksitler iç katmanda zenginleşir. Oksit film, Mg-Li alaşımları alt tabakasına yalnızca sınırlı koruma sağlayabilir. Mg, daha yüksek lokal kimyasal aktivitesi nedeniyle Zn'den daha kolay oksitlenir, bu da Mg içeren bileşiklerin yüzey tabakasında yer almasına neden olur [69]. Çinko ve oksijen açısından zengin pasif tabaka oluşumu nedeniyle hidrojen oluşumu önemli ölçüde kısıtlanır [70].



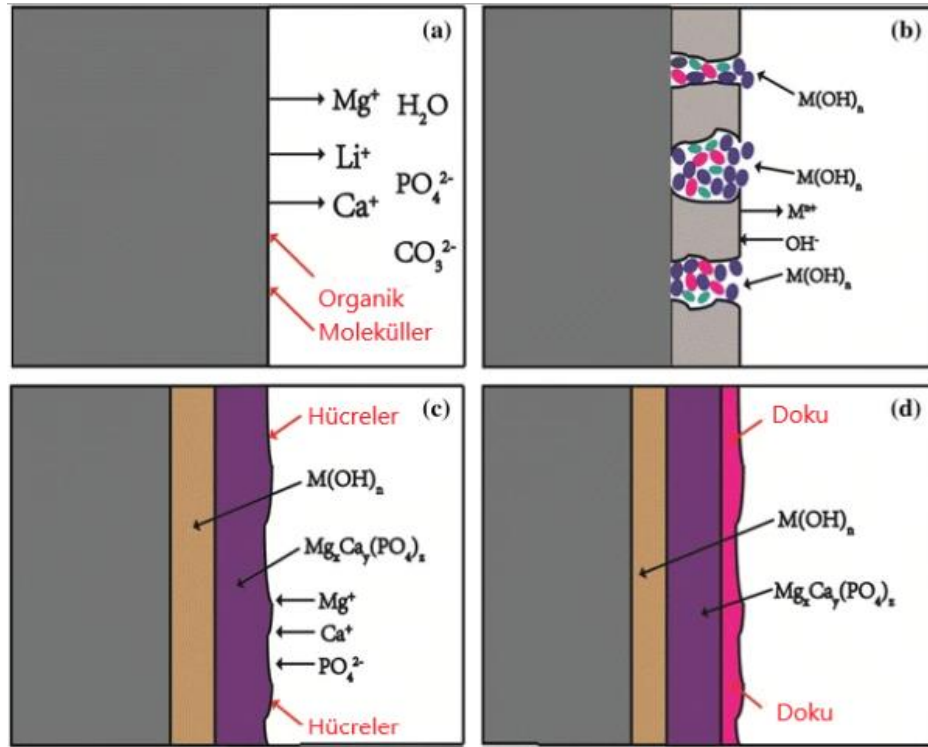
Şekil 2.11. Ekstürde edilmiş farklı oranlardaki (ağ%) Mg-Li-Zn alaşımlarının akma dayanımı, çekme dayanımı ve uzama değerleri [67].

2.4. Mg-Li-Zn-Ca DÖRTLÜ ALAŞIM SİSTEMLERİ

Zn, Mg-Li alaşımlarının güçlendirilmesindeki etkilerinden dolayı potansiyel alaşım elementi olarak tercih edilmektedir. Ancak, yüksek mukavet ve süneklik hedefine ulaşmak için dördüncü bir element ile ilave alaşımlandırma yapılmalıdır. Ca ilavesi, yüksek oranda dağılmış çökeltileri tane küçültmesi yoluyla ek güçlendirme potansiyeline sahiptir. Mikro yapıdaki ince tane oluşumu daha iyi mekanik özelliklerine sahip alaşım eldesini sağlamaktadır. Mg-Li-Zn-Ca alaşımları için oluşturulan üçlü faz sistemlerinin nispeten başarısız sonuçlar verdiği bilinmektedir [71]. Mg-Li alaşımlarında, Zn'nin eklenmesinden sonra yaşlanma sertleşmesinde etkileri bulunmuştur. Malzeme bilimi açısından, magnezyuma Zn eklenmesi, konsantrasyonu belirli bir sınırı aşmadığı sürece mekanik özelliklerin iyileşmesine ve korozyon direncinin artmasına yol açabilmektedir [72].

Ca ilavesinin, çözünen maddenin yavaş difüzyonu nedeniyle tane büyümesini sınırlayıcı etkisi vardır. Ca oranı sabit olan farklı alaşımlar, artan Zn oranlı alaşımlarla karşılaştırıldığında Zn'nin tane alaşımdaki ortalama tane boyutlarını küçülmesindeki etkilemekte ve Mg-Ca alaşımlarının tane inceltme ile sonuçlanan tane büyüme kısıtla

faktörünün Zn ilavesiyle arttığı bildirilmiştir. Ca içeriği yüksek alaşımlarda ortalama tane boyutunun çok daha fazla azaldığı tespit edilmiş ve bu nedenle hem Ca hem de Zn oranlarının tane boyutunu birlikte etkileyerek ortalama tane boyutunu çok daha ince hâle getirmektedir [62]. Alaşım içerisinde Zn, Ca'dan daha etkili bir tane incelticidir fakat artan Zn/Ca atom oranı ile alaşımın elektro kimyasal korozyon direnci azalır [73]. Tane boyutu farkı da korozyon oranlarında başka bir faktördür. Tane sınırı, fiziksel bir korozyon bariyeri görevi görür. Küçük tane boyutlu mikroyapılar daha fazla tane sınırından oluşur, bunun sonucunda küçük taneli mikroyapıdaki korozyon hızı iri taneli mikroyapıya göre yavaşlar [74]. Şekil 2.12'de Mg-Li-Zn-Ca alaşımının biyolojik ortamdaki korozyon davranışının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12. Mg_{66-x}Li_xZn₃₀Ca₄'ün (x=2, 3, 4 ve %5 at.) biyolojik ortamındaki korozyon mekanizmasının şematik diyagramı [75].

Mg-Li-Zn-Ca alaşımlarının mekanik, elektrokimyasal korozyon testleri ve hücrel biyoyumluluk analizinin tüm sonuçlarını göz önünde bulundurarak, Mg alaşımlarının biyomedikal implantlar için potansiyel biobozunur malzemeler olduğu rapor edilmiştir [75].

BÖLÜM 3

Mg-Li ALAŞIMLARINDA KOROZYON

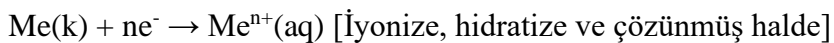
3.1. KOROZYON

Korozyon, metal ve alaşımlarının çevresindeki maddeler ile olan elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların sonucunda bozulmasıdır. Korozyon; metalin kimyasal, fiziksel, elektriksel veya mekanik özelliklerinde istenmeyen değişikliklere neden olmaktadır. Metallerin, ortamda bulunan oksijen, kükürt dioksit, klorür ve halojenlerle reaksiyona girmesi sonucu oksitlenmesine “kuru ortam korozyonu” veya “kimyasal korozyon” denir.

Atmosfer, nem, toprak vb. sulu ortamlarda metal ile çözelti arayüzeyinde meydana gelen korozyona ise “elektrokimyasal korozyon” denir. Elektrokimyasal korozyon bazı kaynaklarda, sulu ortam korozyonu olarak da bilinir. Kimyasal ve elektrokimyasal korozyonlarının her ikisinde de korozyon mekanizması elektrokimyasal reaksiyonlardır. Korozyon tiplerinin tamamında korozyon, metal ile ortamın temas eden arayüzeyinde oluşur. Meydana gelen bunkorozyon, az çözünen bileşiklerden oluşuyor ise, metal yüzeyinde birikir, aksi durumda ortama geçiş yapar.

Metalin korozyona uğrayabilmesi için, metal yüzeyinde anodik ve katodik bölgeler oluşması gereklidir. Bölgeler birbirlerinden kalıcı olarak ayrılmış olabilir veya sürekli değişebilir. Buna bağlı olarak, yüzeydeki herhangi bir nokta korozyon esnasında anodik veya katodik özellik gösterilebilir. Metal, elektrolite daldırıldığı zaman yüzeyde oluşacak olan anodik ve katodik bölgeler arasında akım iletimiyle, metal korozyona uğramaya başlar.

Anottaki yükseltgenme reaksiyonu ile metal elektron kaybederek çözünür.



Katotta ise anottan gelen elektronlar ile indirgenme reaksiyonu oluşur. Anot veya katot reaksiyonları tek başına gerçekleşemez, ikisi de birbirine bağımlıdır.

Katot reaksiyonları iki çeşit olabilir:

- i) Çözünmüş oksijenin indirgenmesi; $O_2(aq) + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- (aq)$
- ii) Hidrojen iyonlarının indirgenmesi; $2H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

Nötr ortamlarda, oksijenin indirgenmesi önemlidir. Korozyonun hızı, suda çözünmüş oksijen miktarına bağlı olmakla birlikte, hava ile denge hâlindeki suda kütlece 6-8 ppm oksijen bulunur. Asidik çözeltilerde ise hidrojen iyonu derişimine, yani çözeltilinin pH'sına bağlı olarak hidrojen iyonu indirgenme reaksiyonu oksijen indirgenme reaksiyonuna kıyaslanabilir oranda hatta tek başına gerçekleşebilir. Bu etken, korozyon hızının artmasına sebep olur. Bazik çözeltilerde korozyon hızı, az çözünen hidroksit tabakasının oluşumu ile azalır [76].

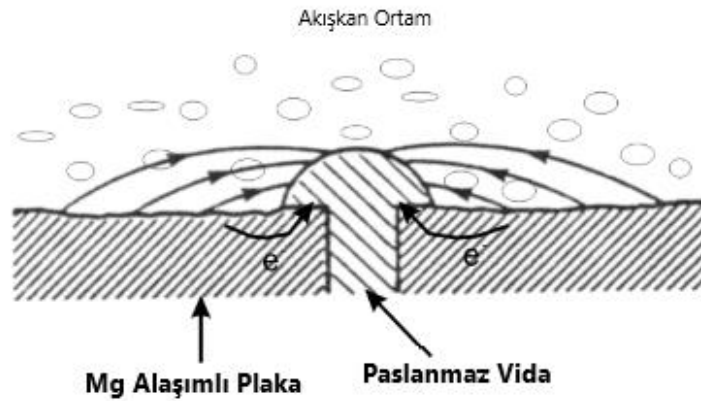
3.2. KOROZYON TÜRLERİ

Korozyon türleri metalik yapıya sahip olan malzemenin sahip olduğu metalik özelliğın kaybolup bozunması korozyon olarak adlandırılmaktadır (Korozyon tanımı genellikle metalurjide bir bozulma olayının süreci olduğu kabul edilmekle birlikte, magnezyum gibi metallerin korozivitesi, biyo-bozunur implant olarak kullanımında bir avantaj sağlanabilir. Bu malzeme görevlerini yerine getirirken, yeni doku oluşumu ve iyileştirme meydana gelir ve devamında bozularak işlevini tamamlar [77].). Korozyonu önlemek ve engel olmak için korozyona sebep olan etmenlerin ortaya konulması gerekmektedir. Korozyon türlerinin sınıflandırılması korozyonun oluşumuna sebep olan etmenlerin kontrol altına alınması bakımından önemlidir [78].

3.3. MG ALAŞIMLARINDA KARŞILAŞILAN KOROZON TÜRLERİ

3.3.1. Galvanik (Elektrokimyasal) Korozyon

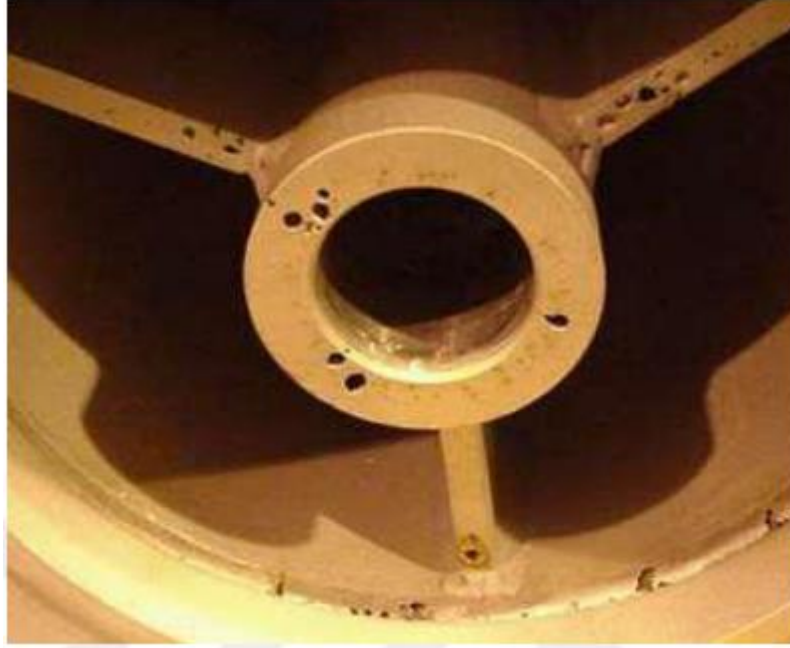
Galvanik korozyon (veya bimetalik korozyon), farklı elektrokimyasal potansiyelleri olan iki farklı metalin fiziksel (elektronik) temas halinde olması veya sıvı gibi iyonik iletken bir akışkan ortamına batırılması durumunda meydana gelir. Farklı potansiyellerdeki farklı iki malzemenin bir arada kullanılmasından ya da zemin yapısının farklılığından ortaya çıkan korozyon türüdür. Galvanizli korozyon, agresif ortamlarda magnezyum parçaların kullanılmasının önündeki en büyük engellerden biridir. Magnezyum, galvanik serideki en aktif metal olduğundan, magnezyum alaşımlı bir implant, diğer metallerle temas halindeyse her zaman aktif bir anottur. Aynı malzemelerde bile, matris ve metaller arası parçacıklar arasında galvanik saldırı meydana gelebilir. İnsan vücudu sıvılarındaki galvanik korozyonun şematik bir diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Magnezyum alaşımlı levha ve paslanmaz çelik vidalı bir çift insan vücuduna implante edildiğinde, daha düşük potansiyele sahip magnezyum alaşımlı levha anottur, paslanmaz çelik vida ise göreceli olarak daha yüksek potansiyel katottur. Sonuç olarak, magnezyum alaşımlı implant tercihen saldırıya uğrar. Çalışmasında bahsettiği gibi Lambotte, ortopedik ve travma cerrahisinde magnezyum implantı kullanan ilk doktordur. Paslanmaz çelik çivilerle birleştirilmiş saf magnezyum levha uygulandığı için ciddi galvanik korozyon meydana gelmiştir [79].



Şekil 3.1. Galvanik Korozyon Şematik Gösterimi [79].

3.3.2. Bölgesel Korozyon

Mg alaşımlarında bölgesel korozyon, iç galvanik kuplaj veya elektrokimyasal bir bütünlüğünün olmamasından ötürü bölgesel veya düzensiz şekilde ilerleyen yapıda korozyona uğrar. Bu nedenle bu bozulma yük taşıma kapasitesini azaltabilmektedir [80]. Şekil 3.2’de Bölgesel oyuk korozyonun tipik görüntüsü verilmiştir.

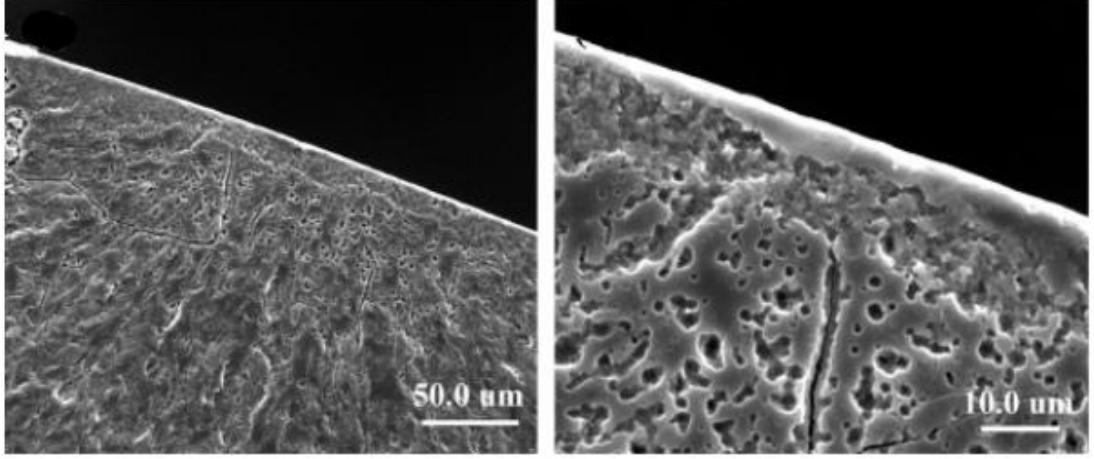


Şekil 3.2. Bölgesel oyuk korozyonun tipik görüntüsü [81].

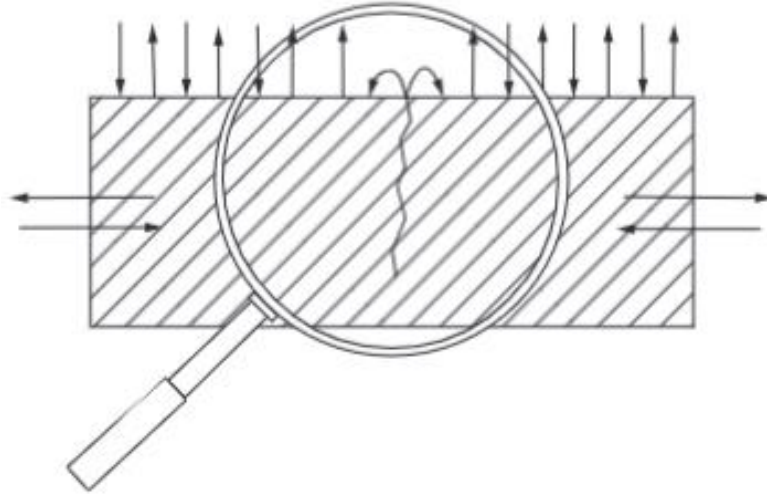
3.3.3 Korozyon Yorulması

Korozyon yorgunluğu, âtıl veya iyi huylu ortamlara kıyasla agresif bir ortamda ve yerleştirilmiş kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlarla tersinmez döngüsel plastik deformasyonun etkileşiminden kaynaklanan birikmiş döngü yükü ile gelişen metal hasarıdır. Korozyon yorgunluğu, döngüsel mekanik yüklemeye maruz kalan metalik implantların ömrünü belirlemede kritik bir faktördür. Örneğin; kemik ikamelerinde ve hastalıklı kalp kapakçıklarının değiştirilmesinde kullanılacak malzemeler, korozyon yorulma direnci için seçilmelidir. Sulu çözeltiler magnezyum alaşımlarının yorulma ömrünü önemli ölçüde azaltabilir. Yorulma ömrü önemli ölçüde mikro yapıya bağlıdır. Bir malzemenin yüzeyinde ve yüzeyinde oksit veya gözenekler

gibi bazı kusurlar varsa, yorulma ömründe bariz bir azalmaya neden olacaktır [79]. Şekil 3.3'te Korozyon yorulmasının SEM görüntüsü, Şekil 3.4'te ise şemataik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. Simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) ekstürde edilmiş Mg alaşımının korozyon yorulma çatlak görüntüsü [82].

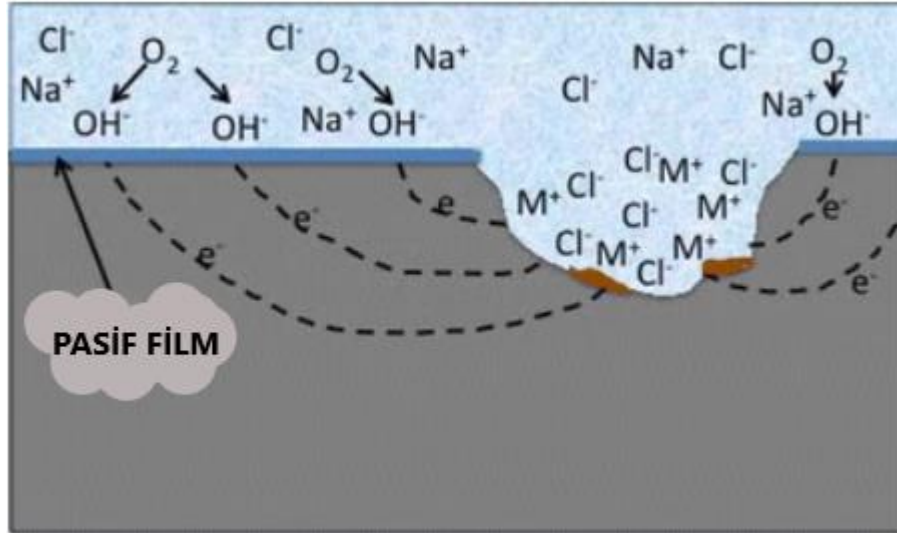


Şekil 3.4. Korozyon yorulması şematik gösterimi [83].

3.3.4. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk (Pitting) korozyonu elektrolitik sıvı içerisinde veya nemle temas eden alaşım ara yüzeyinde, sıvıya veya nemle temas eden anodik ve katodik kısımların oluşması sonucu meydana gelir. Çukurcuk hasarları (kavitasyon), erozyonlu

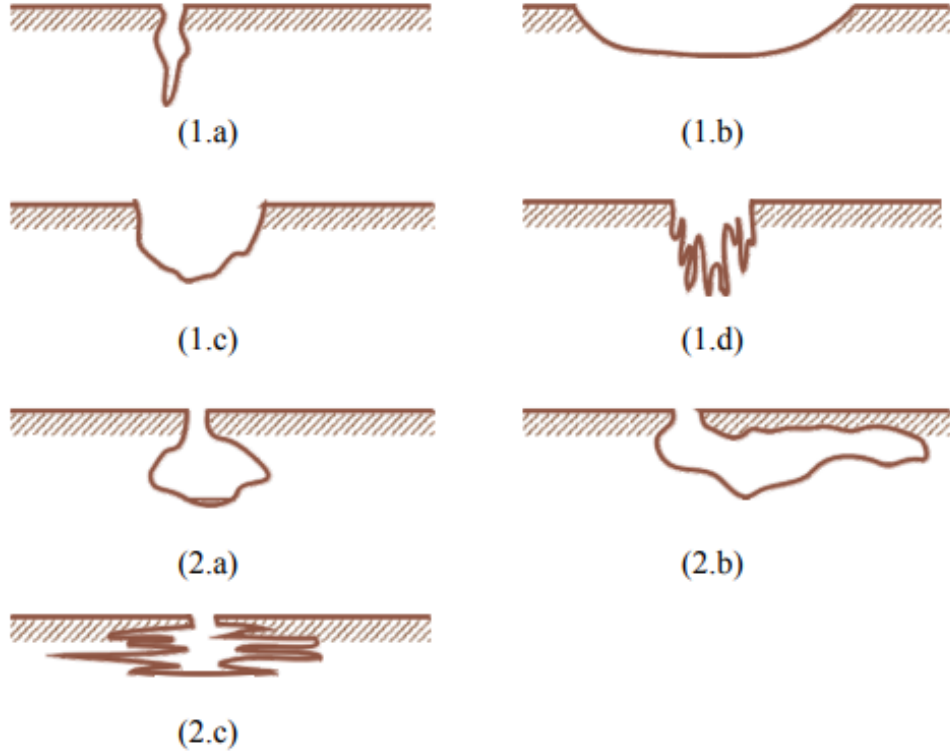
korozyonun özel bir şeklidir. Metal alaşımı, elektronların taşınması için metalik yok meydana getirir. Çukurcuk korozyonu, magnezyum alaşımlarında sıkça rastlaşılan bir korozyon türüdür. İlk belirtisi yüzeyde topraklanan, gri ve beyaz tozumsu yığıntılardır. Ancak yüzeyin temizlenmesinden sonra çukurcuklar veya küçük boşluklar görülebilir. Çukurcuk başta küçük olmasına rağmen zamanla büyür. Çukurcuk (pitting) korozyonunun çukurları parçanın kalınlığı yeterli ise kazınarak temizlenebilir. Çukurcukların derinliği, çapı, oluşum sıklığı, malzeme ve ortama bağlı olan koşullarla değişebilmektedir. Metalin toplam ağırlık kaybı homojen dağılımlı korozyonun aksine çok azdır. Ancak parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Ayrıca, oyuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması dayanç kaybı yanında korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olarak tanınan çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile oyuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelmektedir [84]. Şekil 3.5’de oluşum mekanizması şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5. Pasifleştirilmiş bir metalin klorür kaynaklı çukurlaşma korozyonunun şematik gösterimi [85].

Örneğin çukurlaşma başladığında, bir Mg bileşeni olabilir nispeten kısa bir süre içinde tamamen nüfuz eder ve biyomedikal implantlarda, yük taşıma kapasitesi büyük ölçüde indirgenecektir. Bir diğer çukurlaşma ile ilgili sorun lokalize olmaktan kaynaklı potansiyeli olan çukur tarafından üretilen streste artış çatlaklar oluşturur. Stres korozyonunun oluşumu çukurlarda çatlama ve metal yorulması çatlakları yol açabilir

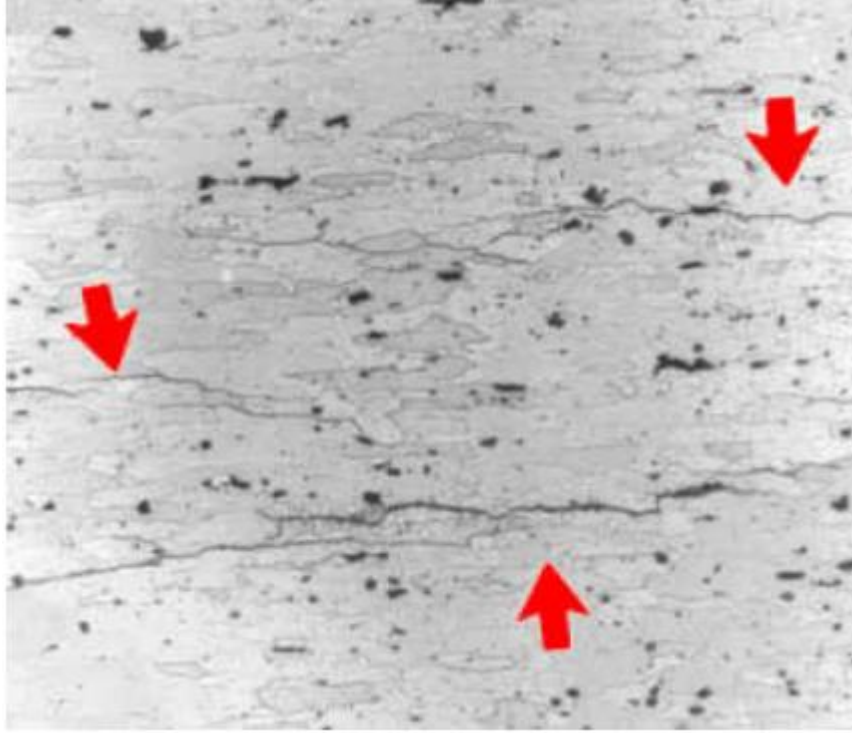
normal yüklemeye koşulları sırasında implant başarısız olabilir. Şekil 3.6’de çukurcuk korozyonun şematik gösterimleri verilmiştir.



Şekil 3.6. Pitting korozyon şekilleri. 1. Oluk Oyuklar; (a) Dar derin, (b) Sığ geniş, (c) Eliptik, (d) Dik damarlı aşınma, 2. Yana doğru ilerleyen oyuklar; (a) Yüzeyaltı, (b) Alt kesim, (c) Mikroyapıdan kaynaklı yönlenme [84].

3.3.5. Taneler Arası Korozyon

Birçok metal alaşımında taneler arasında korozyon meydana gelebilir. Metalin kristal yapısında tane sınırları arası boyunca oluşan korozyona taneler arası korozyon denir. Tane sınırlarında birikerek bu bölgeleri korozyona dayanıksız hale getirir. Safsızlıkların ve inklüzyonların varlığından katılma sırasında tane sınırı bölgelerinde birikir. Katılşmayı takiben çok sayıda elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir. Metal matrisde çeşitli safsızlıklar arasında yer alır. Bunu takip eden korozyon hızı, çeşitli tane sınır bölgeleri tanelerinkini aşmasına sebep olur [86]. Şekil 3.7’de taneler arası korozyon görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.7. Taneler arası korozyon görüntüsü [88].

3.3.6. Aralık Korozyonu

Korozif ortamda metal yüzeyinde oluşmuş olan aralıklar içerisinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli bölgesel korozyona sebep olur. Özellikle korozyona karşı direnci oksit katmanı ya da pasif katmana bağlı olan metaller ya da alaşımlar aralık korozyonuna daha fazla meyillidir. Aralık korozyonuna neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintiler olabilir. Birikinti yüzeyi kapatır ve altında durgun ortam oluşturur. Metal ve metalik olmayan ara yüzeyler aralık korozyonuna uğrayabilir. Bir aralığın korozyon başlangıcına neden olabilmesi için sıvının içine girebileceği kadar geniş, ama aynı zamanda stabil bir bölge sağlayabilecek kadar dar olmalıdır. Bu nedenle aralık korozyonu, genellikle milimetrenin yüzde biri genişliğindeki aralıklarda olur. Çatlakların içerisinde oluşan metal-klorür bileşiği de hidroliz tepkimesiyle paslanmaya başlar. Korozyonun en etki eden olduğu bölge, katot kısmına yakın olan çatlak ağzıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile korozyon oluşumunun başlangıcı için yeterli olduğu bilinmektedir [88]. Şekil 3.8’de aralık korozyonu görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.8. Malzeme yüzeyinde oluşan aralık korozyonu görüntüsü [86].

3.3.7. Erozyon (Aşınma) Korozyonu

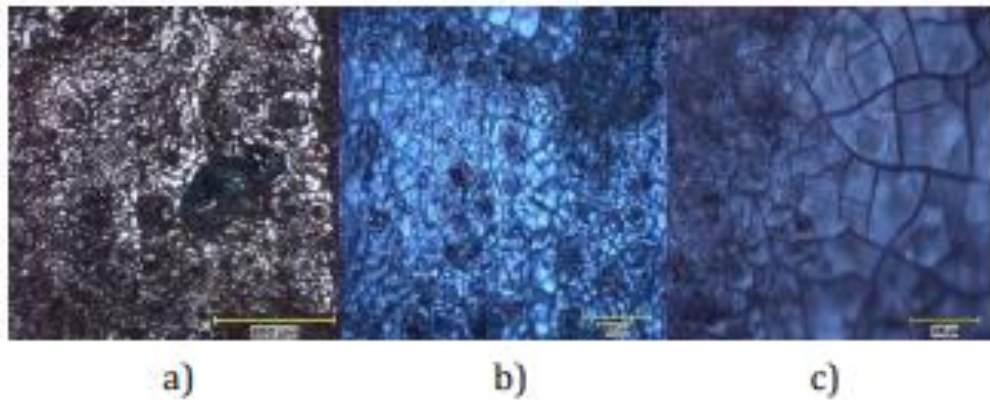
Erozyon korozyonu, belli bir düzenin sonunda meydana gelen süreçtir (Ayrıca daha çok yumuşak metallerin yatkın olduğu korozyon tipidir [83].). Sıvı içerisindeki sert katı parçacıkların, akışkan ortamda taşınmasıyla metal katı yüzeye çarparak madde kaybına neden olan korozif oluşumdur. Korozyon türleri genellikle elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar neticesinde oluşan parçalanma durumudur. Erozyon korozyonu, sadece mekanik olarak parçalarak aşınmasının sonucudur.

Metal yüzeylerde katı parçacıkların sıvı taşıyıcılar yoluyla yüzeye vurup metal yüzeyde kopmaların meydana getirmesi olarak da erozyon korozyonu tanımlanabilmektedir. Bu doğrultuda metal yüzeylerde gerçekleşmesi yine alaşımlarda kompleks bir uygulama sonucu meydana gelir.

Gazların içindeki katı parteküllerde bu tanıma girer sıvı içinde katı parteküller bu kavramda ilişkilendirilmektedir. Erozyon korozyonu sonucu başka korozyon tiplerinin oluşmasına sebep olabilmektedir. Katı yüzeydeki parçalar yerinden çıktıklarında oluşan boşluklar o bölgeyi zayıflatırlar, korozyonun ilk kendini gösterdiği yerlerden biri olan tane sınırları inceler zayıflar, taneler arası çukurcuk korozyon, oyuk korozyon ve çatlak korozyon mekanizmalarının oluşumu başlar [90]. Erozyon korozyonu mekanizması çeşitli prensiplerle ilişkidir. Erozyon korozyonunu yaratacak katı parçaların ebat ve yapısal şekilleri mekanizmaya doğrudan etkili olduğu bilinmektedir [91]. Buna göre, katı parça ebatı büyüdükçe etki enerjisi büyür dolayısıyla katı yüzeye çarptıkça korozyon oluşumunun artmasına bir neden oluşturur [92].

Jayabharathy ve ark tarafından, 2018’de yapılan çalışmada, magnezyum alaşımlarında erozyon korozyonunu incelemiştir. AZ31 ve AZ91 kodlu alaşımlarını, ağı. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde sürekli akışa maruz bırakmışlardır. Bazı örnekler sürekli akışa maruz bırakılmamıştır. Akışın verildiği hız ve baskı ile magnezyum alaşımlar, AZ31 ve AZ91 altı saatlik belirli akış dinamiği sonucunda alaşımın yapısı gereği oluşan pasif film parçalanmıştır. Parçalanmış bölgelere klorür iyonları yerleştiği ve bu bölgelerde magnezyumun yüzeyde biriktiği gözlemlenmiştir. Erozyon korozyonu magnezyum alaşımlarda çatlak korozyonuna yol açtığı çalışmada rapor edilmiştir [93].

Şekil 3.9’da 6 sa. süreyle erozyon-korozyon testine tabi tutulmuş numunenin sırasıyla 5x, 10x ve 20x büyütme değerlerinde görüntüleri verilmiştir.



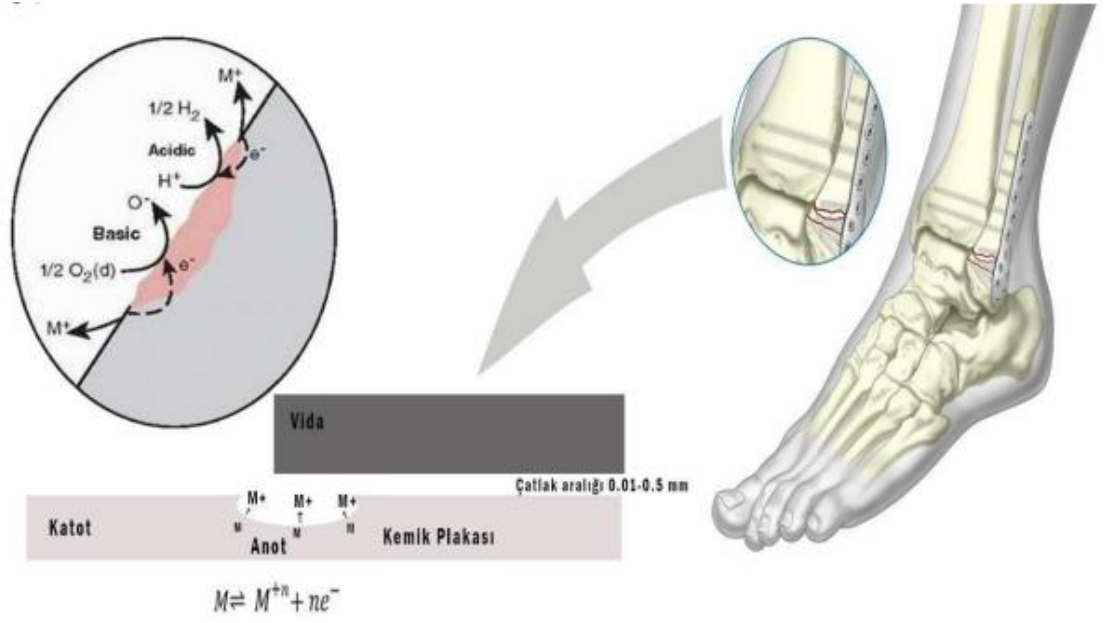
Şekil 3.9. Numunenin sırasıyla 5x, 10x ve 20x büyütme değerlerinde görüntüleri [94]

3.3.8. Stres Çatlağı Korozyonu

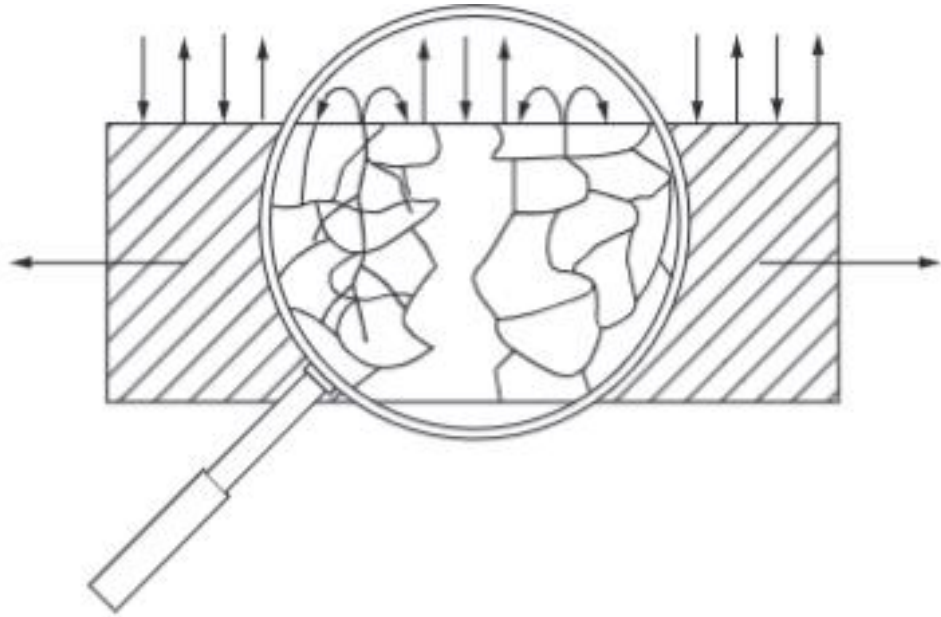
Gerilimli korozyon kimyasal ve mekanik etkilerin sebep olduğu bozunma tipi olarak tanımlanmaktadır. Bozunma, parça yüzeyinde var olan çatlakların veya gerilim yoğunlaşmalarının olmasına imkân sağlayan diğere geometrik düzensizliklerle birlikte başlar. Örnek olarak; çukurcuk (pitting) korozyonunun etkisiyle malzeme yüzeyinde oluşan çukurcukların, mekanik gerilmelerin de etkisi altında keskin uçlar çatlaklara dönüşebilirler.

Çatlaklar, mekanik gerilmelerin şiddeti, büyüklüğü ve çevresel şartların etkilerine bağı şekilde, belirli hızlarla malzemenin iç taraflarına doğru ilerler. Parça kesitinin mevcut yükleri taşıyamayacak ölçüde daralmasının sonucunda ani kopmalar meydana gelir [95].

Şekil 3.10'da kemik plağı - kemik vidasının arasındaki oluşan çatlak korozyonu Şekil 3.11'de oluşumun şmatik hâli görülmektedir.



Şekil 3.10. Stres çatlak oluşum şeması [96].



Şekil 3.11. Stres çatlak korozyonu şematik gösterimi [83].

BÖLÜM 4

KOROZYON HIZI ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

4.1 KOROZYON HIZI ÖLÇÜMÜ

Korozyon hızı metalin ne kadar sürede ve ne kadar çözündüğü ile ilişkilidir ve doğrudan tespit edilmesi mümkün değildir. Bu yüzden korozyon hızı farklı ve dolaylı yollardan belirlenmeye çalışılır. Korozyonun nasıl bir biçimde olduğu, ne kadar sürede korozyonun gerçekleştiği gibi etmenler çevre koşullarına ve birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Malzemelerin korozyon özelliklerinin belirlenmesinde birden fazla yöntem kullanılmaktadır. Bunların içerisinde en çok kullanılan ve tercih edilen metot ise elektrokimyasal deneylerdir. Yine ağırlık kaybı yöntemi, tuz püskürtme testi gibi metotlarda korozyon özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan diğer metotlar arasındadır.

Bu tez çalışmasında, Mg-Li-Zn-Ca alaşımlarının korozyon davranışları elektrokimyasal olarak Tafel ekstrapolasyon, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Ağırlık kaybı yöntemleri ile araştırılmıştır. Korozif ortam olarak tüm çalışmalarda 0,1M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Bundan dolayı belirtilen korozyon hızı ölçüm yöntemleri bu bölümde detaylandırılmıştır.

4.2. TAFEL EKSTRAPOLASYON YÖNTEMİ

Metal ve çözelti arasında iki elektrokimyasal reaksiyonun denge haline ulaşması sonucu korozyon oluşmaktadır. Korozyona maruz kalmış metaller için anodik ve katodik polarizasyon eğrileri deneysel olarak belirlenmektedir. Katodik reaksiyon çözeltinin bulunduğu yerde olan O_2 veya H^+ 'ın indirgenmesiyle oluşurken, anodik reaksiyon da metalin çözünmesiyle oluşmaktadır. Böylece anodik ve katodik olmak üzere farklı yönlerde elde edilen yarı logaritmik olan akım-potansiyel eğrilerinin,

lineer bölgelerinden uzatılarak oluşturulan kesişim noktasının korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı ve korozyon potansiyeli bulunmaktadır. Korozyon akımının bulunduğu bölgede, dış akımın logaritması aşırı gerilim uygulanmasıyla lineer olarak değişmektedir. Bu bölge Tafel bölgesi olarak isimlendirilmektedir. Korozyonun olduğu bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda ilerlemektedir. Böylece elektrot potansiyeli karma potansiyel değerleri olarak tanımlanan E_{kor} değerine ulaşmaktadır. Korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) da bu potansiyele karşı gelen akım olarak tanımlanmaktadır. Eğer indirgenme reaksiyonu birkaç tane ise bu yöntem uygulanmaz. Ayrıca anodik ve katodik polarizasyon eğrileri birlikte oluşmadığında sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı ve korozyon hızı bulunmaktadır.

4.3. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmak ve metallerin korozyon davranışını karakterize etmek için etkili bir tekniktir. Anlık korozyon hızı ölçümleriyle korozyondaki ilerlemenin sürekli izlenmesiyle, elektrokimyasal bozulma reaksiyonları ve mekanizmaları hakkında bilgi vermesiyle büyük avantajlara imkân sağlamaktadır.

Empedans spektroskopisi elektrokimyasal yöntemleri araştırmak için kullanılan tekniklerden biri olup, diğerlerinden farkı hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan ve mikro saniyelerden olan zaman sabitleriyle bağlantılı ara yüzey işlemlerinde kullanılabilir. Alternatif akım devrelerindeki toplam dirence empedans adı verilir. EIS metodunda ölçüm, uygulanan alternatif akım (AC) voltajını, bir malzemenin tepki akımına oranlayarak yapılmaktadır. Elektriksel tepki, çalışılan malzemenin fiziksel özelliklerinden dolayı AC voltajının sıklığına göre değişim göstermektedir.

EIS metodu elektrokimyasal hücredeki uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelere dayanmaktadır. Bu parametrelerdeki değişim küçük olduğu müddetçe sonuç doğrusal olmaktadır.

Empedansın tepkisi sonucunda Bode ve Nyquist grafikleri oluşur ve değerleri, elektrokimyasal süreci etkileyen fiziksel özelliklerin ve mikro yapıyla ilgili olabilecek yapısal elemanlardan oluşan denk olabileceği düşünülen AC eşdeğer devresi ile özdeşleştirilmektedir. Devrelerde genellikle bulunan devre elemanları dirençler, kapasitörler ve indüktörlerdir.

4.4. AĞIRLIK KAYBI YÖNTEMİ

Bu metotla korozyon hızı, metal korozif ortamda belirli bir süre bekletildikten sonra meydana gelen kütle farkı tartılıp karşılaştırılır. Sonuç birim zamanda birim yüzeydeki kütle kaybı olarak verilir. Korozyon hızının kütle kaybı yöntemiyle belirlenmesi uzun zaman almaktadır, çünkü hassas bir sonuç elde edebilmek için bekleme süresinin çok uzun olması gerekmektedir. Elde edilen değer korozyon hızı anlık korozyon hızının değil, toplam süre boyunca oluşan korozyon hızının ortalama değeridir.

$$\text{Korozyon Hızı} = \Delta m / \Delta t \cdot A$$

Burada Δm , kütle kaybını; Δt , zaman aralığını ve A ise yüzey alanını temsil etmektedir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1.ALAŞIM TASARIMI

Çizelge 5. 1. Üretimi planlanan alaşımların tasarlanan kompozisyonları (ağ. %).

	Li	Zn	Ca	Mg
Alaşım 1	4	1	0,2	Kalan
Alaşım 2	8	1	0,2	Kalan
Alaşım 3	12	1	0,2	Kalan

Çizelge 5. 1’de belirtildiği şekilde bir alaşım tasarımının yapılmasının sebebi hem SPH yapıya sahip hem çift fazlı SPH+HMK yapıda hem de sadece HMK yapıya sahip 3 farklı Mg-Li-Zn-Ca alaşım üretilebilmesidir.

5.2. Mg-Li-Zn-Ca ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ

Mg-Li-Zn-Ca alaşımların üretimi için iki bölmeli atmosfer kontrollü elektrik rezistans döküm fırını kullanılmıştır. Üst kısımda tasarlanmış olan kompozisyonlara göre ergimiş metalin elde edileceği ergitme bölümü ve alt bölümde ise metal döküm kalıbının yerleştirilip belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasına izin verecek kalıp ısıtma ünitesi yer almaktadır. Ergitme bölümünde koruyucu atmosfer Argon gazı ile sağlanmıştır. Dökümün alınacağı kısım olan kalıp ısıtma ünitesinde ise atmosfer kontrolü %0,8 hacim oranına sahip SF₆+CO₂ gaz karışımı ile sağlanmıştır.

Pota, kalıp, tıkaç çubuk yüzeyleri fırına şarj edilmeden 15 dakika önce hem çelik olan bu malzemelerden ergiyik metale demir geçişini engellemek hem de kalıptan döküm parçasının rahat çıkartılabilmesi için Bornitrür sprej boya ile boyanmıştır. Şarj edilecek malzemelerin hassas terazi yardımıyla tartılarak karışık olarak tıkaç çubuk

potanın tabanına yerleştirildikten sonra potaya şarj edilmiştir. Kalıp, döküm fırının altında yer alan kalıp ısıtma ünitesine döküm fırınından gelen döküm kanalı potanın yolluğunu tam ortalayacak şekilde yerleştirilmiştir.

Fırının sıcaklığı 800 °C'ye ayarlanmıştır. Fırın çalışmaya başladığı andan itibaren ortama Argon gazı verilerek potanın üzerinde koruyucu atmosfer oluşturulmuştur. Fırın sıcaklığı 800 °C'ye geldikten sonra hem tam ergimenin gerçekleşmesi hem de eriyik metalin homojenizasyonu için 30 dakika beklenmiştir. Kalıp ısıtma ünitesi 400 °C'ye ısıtılarak katılma süresi uzatılması amaçlanmış ve hızlı katılma kaynaklı gaz boşluklarının da oluşması engellenmeye çalışılmıştır. Kalıp ısıtma ünitesine döküm alınmadan 10 dakika önce %0,8 SF₆ + CO₂ gaz karışımı verilerek dökümün alınacağı ortamda da koruyucu atmosfer sağlanmıştır. Döküm yapıldıktan sonra 30 dakika boyunca kalıpta katılma sağlanana kadar ortama koruyucu atmosfer verilmeye devam edilmiştir.

Alaşımın kompozisyonlarının ayarlanması için saf magnezyum, Mg-Li, Mg-Zn ve Mg-Ca master alaşımları kullanılmıştır. Bunlara ait üretici firma teknik bilgileri Çizelge 5. 2'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2. Alaşımlar tasarlanması için kullanılan malzemelerin üretici firma teknik bilgileri (ağ. %)

	Li	Zn	Ca	Al	Fe	Mg
Saf Mg	-	-	0,016	-	0,009	99,975
Mg-Li master	19,660	-	-	0,016	0,015	Kalan
Mg-Zn master	-	30,620	-	0,025	0,020	Kalan
Mg-Ca master	-	-	25,060	0,019	0,017	Kalan

Üretici firma teknik bilgileri verilen malzemeler kullanılarak Mg-Zn-Ca-Zn dördü alaşım sisteminde 3 farklı alaşım tasarlanmıştır. Alaşımların tasarlanan kompozisyonları Çizelge 5. 1'de verilmiştir.

5.3. HOMOJENİZASYON ISIL İŞLEMİ

Alaşım üretiminde ergiyik metalin, metal kalıba bağlı olarak mikro yapıdaki boyutsal farklılıkların ortadan kaldırılabilmesi için tüm üretilen alaşımlara 250 °C’de 24 saat süreyle homojenizasyon ısıl işlemi uygulanmıştır. Homojenizasyon ısıl işlemi prosesi için Protherm PLF 1200/45 model ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Yapıda iç gerilmelerin oluşmasını engellemek için ısıtma 5 °C/dk. hız ile gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem esnasında koruyucu atmosfer kullanılmamıştır. Isıl işlemden sonra tüm numuneler suda soğutularak proses tamamlanmıştır.

5.4. ALAŞIMLARIN ELEMENTEL ANALİZİ

Çizelge 5. 1’de üretimi planlanan alaşımların tasarlanan kompozisyonlarına üretilen alaşımlarda ulaşıp ulaşamadığı Optik Emisyon Spektrometresi (OES) analizleri ile belirlenmiştir. Bu teknik, her elementin alevle ısıtıldığında belirli frekanslarda karakteristik spektral çizgiler yayması prensibine dayanmaktadır. OES’lerde uyarma iki elektrot (grafit elektrotlar ya da metal) arasında gerçekleştirilen elektrik boşalımı (ark) veya akım darbesi (spark) ile sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen spektral çizgilerin büyük kısmı UV (mor ötesi) aralığında bulunmaktadır. Bu çizgilerin birbirlerinden ayırt edilebilmesi için ızgara reflektör kullanılmaktadır ve çizgilerin şiddetleri CCD (charge coupled device - korozyon akım yoğunlukları) sensorlar kullanılarak ölçülmektedir. Bu sayede numune içerisinde bulunan elementler ve bu elementlerin yüzde miktarları tespit edilmektedir.

5.6. ALAŞIMLARIN FAZ ANALİZİ

Faz tanımlaması için X-Işını Kırınım Analizi (XRD), 20 mA akım ve 40 kV hızlanma gerilimi altında Cu-K α_X -Işını radyasyonlu Rigaku ULTIMA IV Difraktometre kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde tarama hızı 3 derece/dk ve tarama aralığı 20° ile 90° aralığındadır. Elde edilen X-ışını kırınım desenlerinden alaşımların içeriğindeki fazları belirlemek için ICDD veri tabanı kullanılmıştır.

5.7. ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL ANALİZLERİ

Üretilen alaşımların mikroyapısal incelemeleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizleri için JEOL 6060LV markalı enerji dağılımlı element analizi (EDS) aparatı mevcut olan Carl Zeiss Ultra Plus, FESEM olarak adlandırılan alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır. Üretilen alaşımların SEM görüntüleri ikincil elektron (SE) kullanılarak elde edilmiştir.

5.8. KOROZİF ORTAM

Korozif ortam olarak 0,1 Molar NaCl çözeltisi kullanılmıştır. 0.1 Molar NaCl çözeltisini hazırlamak için 5,844 gr NaCl 1000 ml(gr) saf suda eritilmiştir.

5.9. KOROZYON TESTLERİ

Potansiyodinamik polarizasyon testleri, 0,1M NaCl çözeltisinde (Dengeli Tuz Çözeltisi), PARSTAT 4000 Potansiyostat Galvanostat kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon testlerinde standart üç elektrotlu bir kurulum kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak bir grafit çubuk, referans elektrot olarak doymuş bir calomel elektrot ve çalışma elektrodu olarak tez çalışması kapsamındaki 3 farklı Mg-Li alaşımları kullanılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon testleri 0.5mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon testlerinin öncesinde, sistem 15 dakika stabilize edildikten sonra açık devre potansiyelleri ölçülmüştür. Magnezyum ve alaşımları Tafel teoremine tam olarak uymadığından, katodik bölgeden doğrusal bir teğet çizgisi çizilmiştir ve OCP'nin -50mV altından başlayarak ayrı bir çizgi çizilmiştir. Daha sonra bu iki çizginin kesişiminden I_{corr} değeri elde edilmiştir. Bundan sonra, alaşımların korozyon oranı, Faraday yasasından türetilen formül kullanılarak hesaplanmıştır [98].

Elektrokimyasal empedans testleri 0,1M NaCl çözeltisinde PARSTAT 4000 Potansiyostat Galvanostat kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Alaşımların elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS), 10mV'luk bir pertürbasyon genliği ile 100MHz ile 10MHz frekans aralığında ölçülmüştür. Deneysel verilerin test koşulları Z view yazılımı kullanılarak yerleştirilmiştir.

Daldırma korozyon testi, 0,1M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Daldırma testleri için daire şeklinde (4 mm kalınlık ve 9 mm çap) kuponlar kullanılmıştır. Örnekler 1, 3, 5, 7, 14 ve 28 gün solüsyonda bekletilmiştir. Korozyon birikinti ve kalıntılarını temizlemek için numuneler daldırma süresi sonunda korozif ortamdan çıkartılarak ultrasonik temizleyicide 5 dakika 180 g/L kromik asit çözeltisinde temizlenmiştir. Ardından ultrasonik temizleyicide etanolde 3 dakika yüzey temizliği uygulanmıştır ve numuneler ılık havada kurutulmuştur. Numunelerin daldırma korozyon testi öncesi ilk ağırlıkları ve daldırma testi sonrası son ağırlıkları Kern hassas terazi yardımıyla ölçülmüştür.

Daldırma korozyon hızları;

“Korozyon Hızı = $(K \times G) / (A \times T \times D)$ ” Formülü kullanılarak hesaplanmıştır [98]. Burada katsayı $K=8.76 \times 10^4$, Ağırlık kaybı ($G \text{ cm}^2$) ile numunenin korozyona maruz kalan yüzey alanı ($A \text{ cm}^2$), korozyona maruz kalma süresi (T_{saat}) ve malzemenin yoğunluğun ($D \text{ g/cm}^3$) çarpımından olan denklemlerle elde edilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. ELEMENTEL (OES) ANALİZ SONUÇLARI

XRF cihazında Li elementinin atom numarasının (3) çok küçük olmasından dolayı bu elementi tespit edemediği için alaşımların elementel analizleri optik emisyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6. 1’de verilmiştir.

Çizelge 6. 1. Üretimi gerçekleştirilen 3 alaşıma ait optik emisyon spektrometresi sonuçları.

	Li	Zn	Ca	Mg	ASTM Simgesi
Alaşım 1	1,190	1,099	0,159	Kalan	LZX110
Alaşım 2	3,580	1,654	0,199	Kalan	LZX420
Alaşım 3	8,500	2,060	0,169	Kalan	LZX920

Çizelge 5.1’de tasarlanan alaşımlar ile Çizelge 6.1’te üretilen alaşımların kompozisyonları karşılaştırıldığında özellikle Li oranlarında belirgin farklılar olduğu göze çarpmaktadır. Bunun sebebi Mg-Li master alaşım olarak kullanılmasına rağmen açık atmosferde yüzeyinin çok çabuk oksitlenmesidir. Master alaşımlar ve saf magnezyumdan potayı dolduracak kadar kompozisyonlara uygun gramajda malzeme konulmasına rağmen Mg-Li master alaşımının etrafında oluşan koruyucu film tabakası master alaşımın ergiyik metale karışmasını zorlaştırmıştır. Nitekim Şekil 6.1’de verilen makro görüntülerde özellikle Alaşım 1 ve Alaşım 2’de kalıbın tamamen dolmadığı açık bir şekilde görülmektedir.

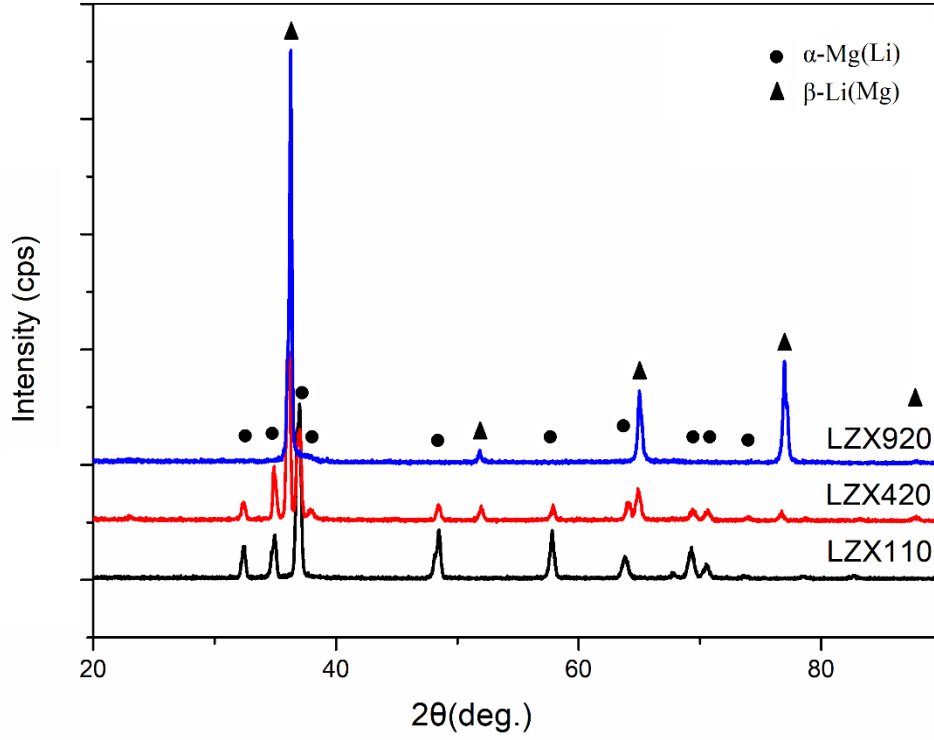


Şekil 6.1. Dökümden sonra kalıptan çıkmış dökümlere ait makro görüntüler

Tasarlanan farklı elementel kompozisyonlara sahip dökümler elde edilmiş olsa da mevcut kompozisyonların içerdikleri Li oranlarına bağlı olarak hala farklı kristal yapılaraya sahip malzemeler elde edildiği öngörülerek çalışmalara devam edilmiştir.

6.2. ALAŞIMLARIN FAZ ANALİZ SONUÇLARI

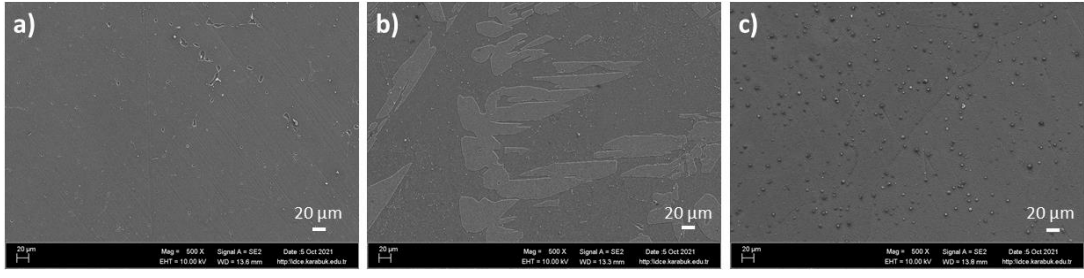
Şekil 6.2’de alaşımların XRD sonucunda elde edilen faz içerikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre LZX110 alaşımını sadece α -Mg(Li) faz içeriğine sahipken LZX920 alaşımını sadece β -Li(Mg) faz içeriğine sahiptir. LZX420 alaşımını ise içeriğinde hem α -Mg(Li) fazını hem de β -Li(Mg) fazını bulunduran çift fazlı bir yapıya sahip olduğu XRD analiz sonucundan anlaşılmaktadır. Alaşımlara ağ.%2’nin altındaki oranlarda ilave edilen Zn ve Ca elementlerini içeren herhangi bir faz XRD analizinde tespit edilememiştir. Bunun sebebi XRD analizinde düşük oranlarda faz içeriklerinin tespit edilemiyor olmasındandır.



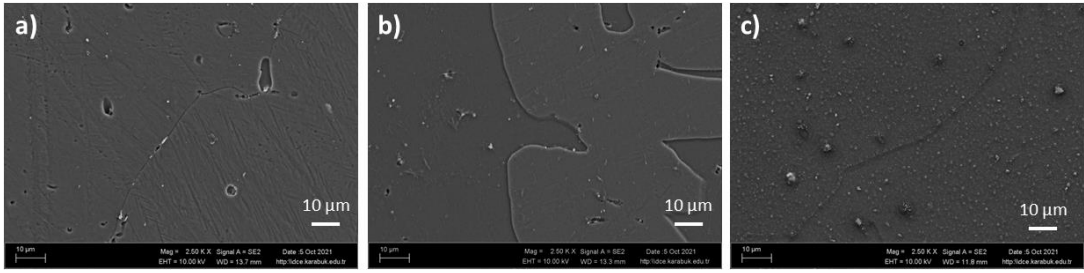
Şekil 6.2. Alaşımın analiz sonucunda elde edilen karşılaştırmalı XRD-patternleri.

6.3. ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL ANALİZ SONUÇLARI

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te alaşımlara ait genel ve detaylı mikro yapı görüntüleri verilmiştir. 500X ve 2500X'te alınmış olan görüntülerde alaşım 2 (LZX420)'de tamamen çift fazlı bir yapının elde edildiği dağlamadan sonra oluşan kontrast farkından açık bir şekilde görülmektedir. Alaşım 1 (LZX110) ve alaşım 3 (LZX920)'te ise tez fazlı matris yapısının hakim olduğu anlaşılmaktadır. Detaylı elementel analiz Şekil 6.5'te belirtilen noktalar üzerinden yapılarak kesin faz değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir.

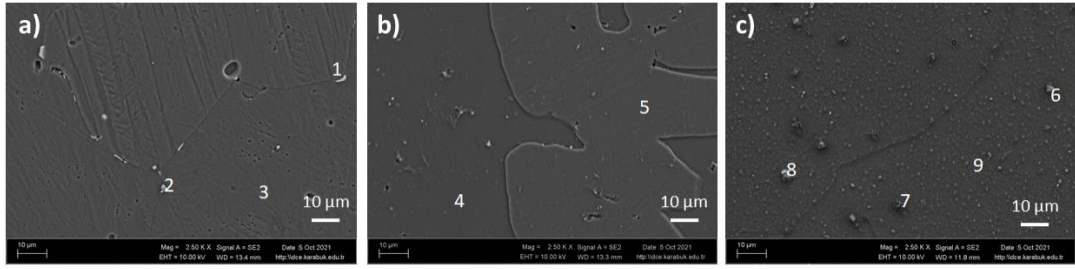


Şekil 6.3. Alaşımlara ait genel SEM görüntüleri a) LZX110 b) LZX420 c) LZX920



Şekil 6.4. Alaşımlara ait detaylı SEM görüntüleri a) LZX110 b) LZX420 c) LZX920

XRD analizi ile alaşımların genel faz yapılarının tespitinin ardından mikroyapısal olarak alaşımlarda düşük oranlarda farklı fazların yer alıp almadığının tespiti için Şekil 6.5'te belirtilen noktalardan EDS analizleri yapılmış ve noktalara ait elementel analiz sonuçları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre XRD analizlerinden elde edilen sonuçlara paralel olarak SEM-EDS analizinde de LZX110 ve LZX920 alaşımlarında tek fazlı bir yapı LZX420 alaşımında ise çift fazlı bir yapı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte alaşımlarda yer alan Zn ve Ca elementlerinin matris fazları içerisinde çözüldüğü ve tane sınırı ya da tane içlerinde herhangi bir farklı ikincil faz olarak çökelmediği anlaşılmıştır. Bu da ilave edilen alaşım elementlerinin Mg-Li ikili alaşımına göre alaşımlarda katı eriyik sertleşmesi meydana getirdiğini göstermektedir.



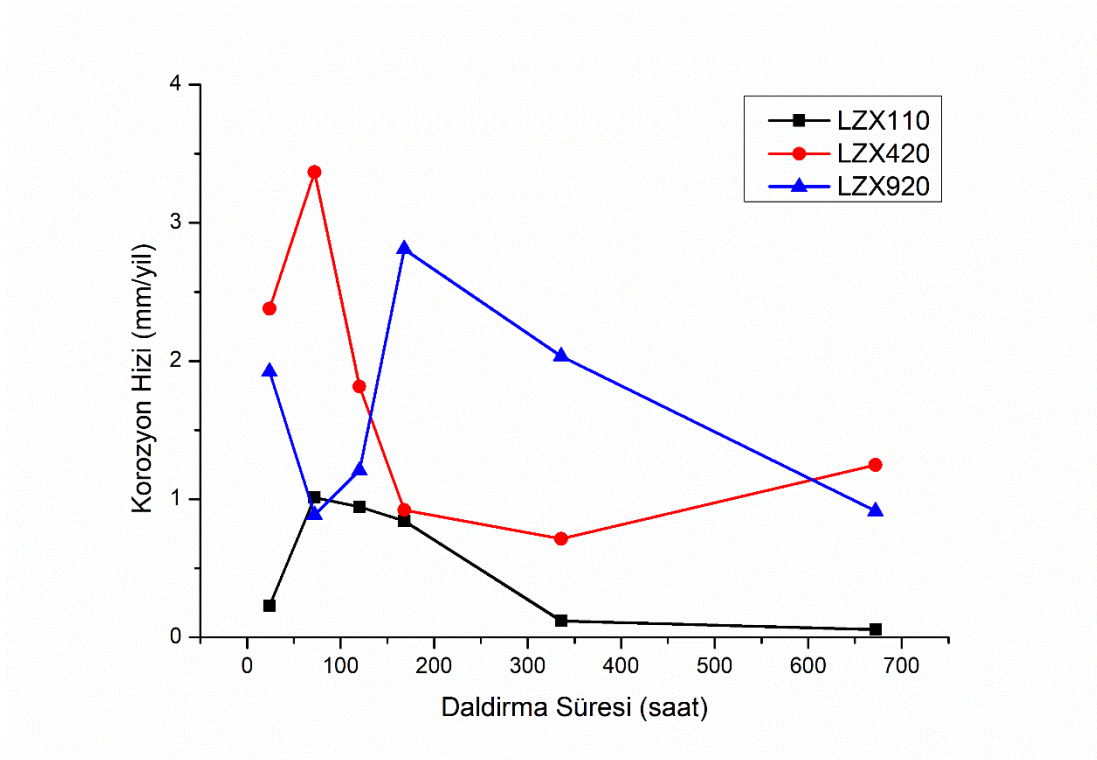
Şekil 6.5. Alaşımlarda EDS analizi yapılan noktaların SEM görüntüleri a) LZX110
b) LZX420 c) LZX920

Çizelge 6. 2. EDS analiz sonuçları (at.%)

EDS analiz noktası	Li	Zn	Ca	Mg	Olabilecek faz(lar)
Nokta 1	56,45	0,87	0,20	42,48	α -Mg (Li), β -Li (Mg)
Nokta 2	91,35	0,00	0,06	8,39	β -Li (Mg)
Nokta 3	0,36	1,22	0,01	98,12	α -Mg (Li)
Nokta 4	12,94	1,33	0,00	85,73	β -Li (Mg)
Nokta 5	0,38	0,97	0,00	98,65	α -Mg (Li)
Nokta 6	84,65	0,06	0,00	15,29	β -Li (Mg)
Nokta 7	88,43	0,10	0,00	11,47	β -Li (Mg)
Nokta 8	94,55	0,04	3,48	1,92	β -Li (Mg)
Nokta 9	29,66	0,95	0,12	69,27	α -Mg (Li), β -Li(Mg)

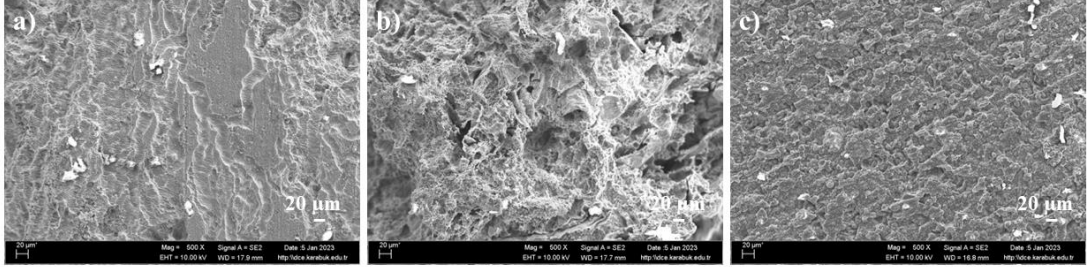
6.4 DALDIRMA KOROZOYON TESTİ SONUÇLARI

LZX110, LZX420, LZX920 alaşımlarının 28 güne kadar farklı sürelerde korozif ortama tabi tutulması ve 1. gün, 3. gün, 5. gün, 7. gün, 14. gün ve 28. gün yapılmış olan ölçümler sonucu hesaplanmış olan korozyon hızlarının daldırma süresine bağlı grafiği Şekil 6.6'da verilmiştir. Birinci günden ile 3. gün arasında korozyon hızlarının düzensizliği gözlemlenmiştir. LZX110 alaşımı 3. Güne kadar nispeten hızlı korozyona uğramış sonrasında dengeli bir şekilde korozyon hızının azaldığı gözlemlenmiştir. LZX420 alaşımında ise 3. günden sonra korozyon hızının önemli ölçüde azaldığı fakat 14. günden itibaren korozyon hızının arttığı ve genel değerlendirmede muhtemel 2 fazlı bileşimin, korozyonda hızında dengesizliğe sebep olduğu tahmin edilmektedir. LZX920 alaşımında ise 7. günden itibaren korozyon hızının giderek azaldığı tespit edilmiştir. Grafik sonucu LZX920 alaşımın uzun vadede daha kararlı bir bozunma yapısında olduğu görülmektedir.



Şekil 6.6. Korozyon Hızları ve Daldırma süreleri

Sırasıyla LZX110, LZX420, LZX920 alaşımlarında oluşan korozyonların tiplerinin mikroyapı görüntüleri aşağıda verilmiştir. Şekil 6.7’de paylaşılan a, b, ve c görüntüleri, 3 gün (72 saat) daldırma korozyon deneyi sonrası numunelerin SEM yüzey görüntüleridir.



Şekil 6.7. Alaşımlarda oluşan korozyon tiplerinin mikroyapı görüntüleri a) LZX110 b) LZX420 c) LZX920

LZX110 alaşım yapısında bulunan α -Mg (Li) taneler arasında uzun kılcak bozunmalar taneler arasın korozyonun olduğunu işaret ettiği görülmüştür. Aşınma yüzeylerinin uzunluğu yapısında α -Mg’un zayıf korozyon direncinden kaynaklanması muhtemeldir.

LZX420 alaşım yapısında bulunan α -Mg (Li), β -Li (Mg) çift fazla dublex yapı daha düzensiz ve yoğun şekilde bozunmalar görülmüştür. Oksit filminin sürekliliğinin bozulmasına daha yatkın olmasına neden olacak yüzey morfolojisine sahiptir. Alaşımın mikro yapı görüntüsünde oyuk korozyon tipi görülmektedir.

LZX920 alaşımında yapısında bulunan β -Li (Mg) yapısında tüm yüzeyde homojen olarak ilerleyen bozunma izleri görülmüştür. Mikro yapıdaki β fazının yapısına bağlı olarak korozyon direncinde iyileşmeler elde edilebileceğini ortaya koymaktadır. Alaşımın mikro yapı görüntüsünde oluşan korozyon yorulmasının tipinin izleri görülmektedir.

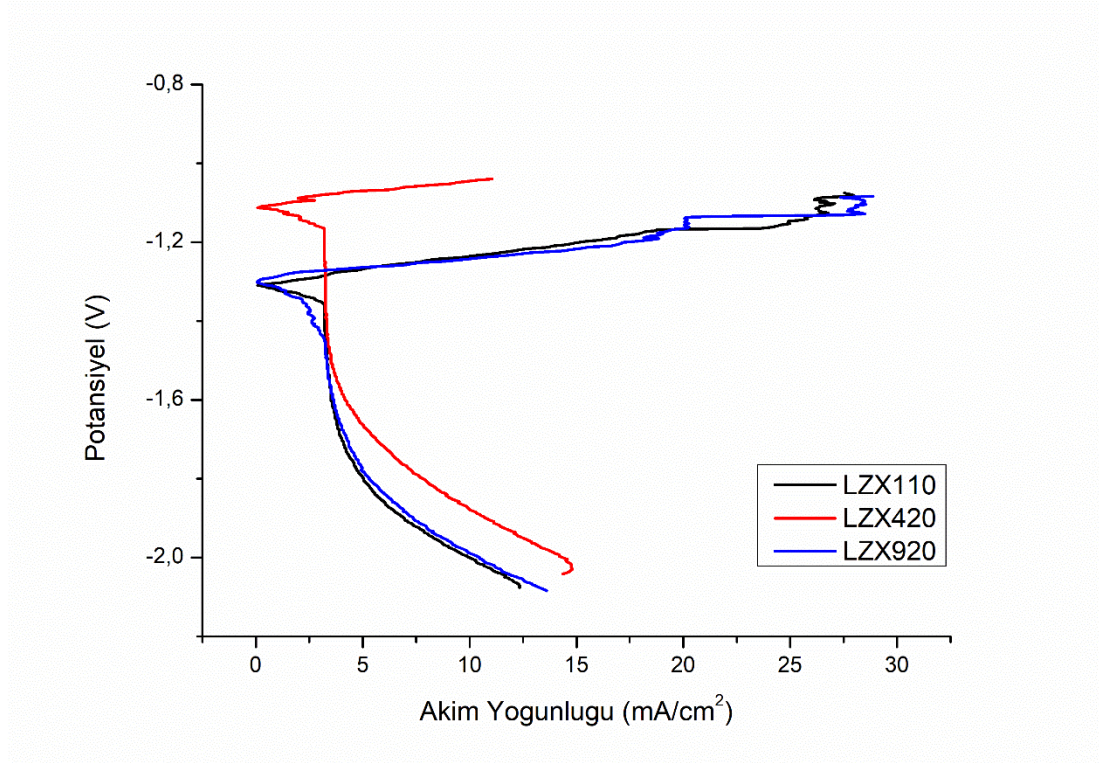
6.5 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON TESTİ SONUÇLARI

Alaşımın Tafel eğrileri Şekil 6.8'de ve elektrokimyasal korozyon test parametreleri ve sonuçları Çizelge 6.3'te verilmiştir. Alaşımın elektrokimyasal korozyon akım yoğunlukları (CCD) ve korozyon hızları (CR) karşılaştırıldığında, artan Li oranına bağlı olarak korozyon hızlarının azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi olarak daha yüksek oranda Li içeren LZX920 alaşımı sadece β -Li(Mg) faz içeriğine sahip olması, magnezyuma alaşım elementi olarak lityum ilavesi içerikteki lityum oranına bağlı olarak SPH kristal yapısının HMK kristal yapıya dönüşmesinin sağlanması neden olmaktadır. Mg alaşımlarına Li ilavesi ile kafes yapılarının değişimi ve dolayısıyla etkilenen kayma düzlemlerinin oranının artmasıyla, matristeki Li yoğunluğunun Mg yoğunluğundan daha fazla olması durumunda ters orantılı şekilde alaşımın mukavemet ve korozyon direncinin azalmasına neden olmaktadır [39].

6.8.'de verilen Tafel eğrileri karşılaştırıldığında LZX110 ve LZX920 alaşımlarının korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu grafiğinde birbirlerine çok yakın bir grafik izlediği görülmüştür. Bu grafikten çıkarımla LZX420 alaşımının diğer iki alaşım ile korozyon potansiyeli kıyaslandığında daha büyük (-1,11 V) bir potansiyeline sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.3 Elektrokimyasal korozyon test parametreleri ve sonuçları

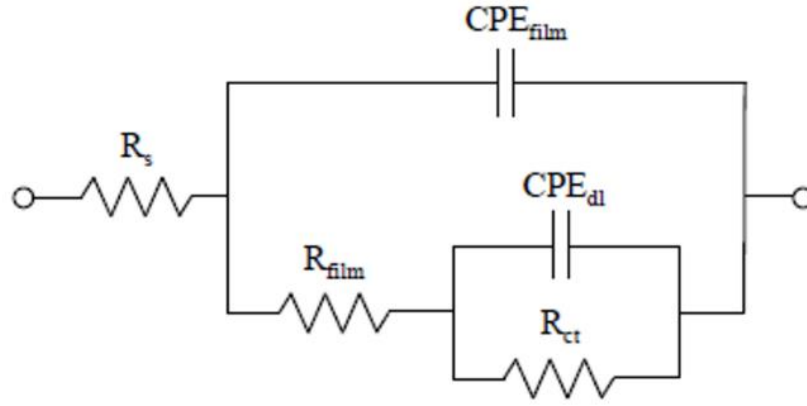
Alaşım	Yüzey Alanı (cm ²)	EW (g)	d (g/cm ³)	CC (μA)	CCD (μA/cm ²)	CR (mm/yıl)	E _{corr} (V)
LZX110	0,12	12,15	1,78	460,059	3833,83	85,57	-1,31
LZX420	0,12	12,15	1,78	437,056	3642,13	81,30	-1,11
LZX920	0,12	12,15	1,78	421,721	3514,34	78,44	-1,30



Şekil 6.8 Alaşımlara ait Tafel eğrileri

6.6 EIS TESTİ SONUÇLARI

Potansiyodinamik polarizasyon testlerine ek olarak, alaşımların korozyon davranışını anlamak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Alaşımların EIS spektrumlarını analiz etmek için Şekil 6.9'da gösterilen Nyquist grafiği eşdeğer elektrik devresi modeli kullanılmıştır. R_s çalışma ve referans elektrotlar arasındaki elektrolit direncini temsil eder, R_{film} korozyon ürünü filmin direncini, R_{ct} elektrolit solüsyonu ve alaşımlı substratın arayüzündeki yük transfer direncini tanımlar, CPE_{film} korozyon ürünü filminin sabit fazlı elemanlarıdır ve CPE_{dl} , yük aktarımının ve çift katmanın kapasitansdır.



Şekil 6.9 Nyquist grafiği

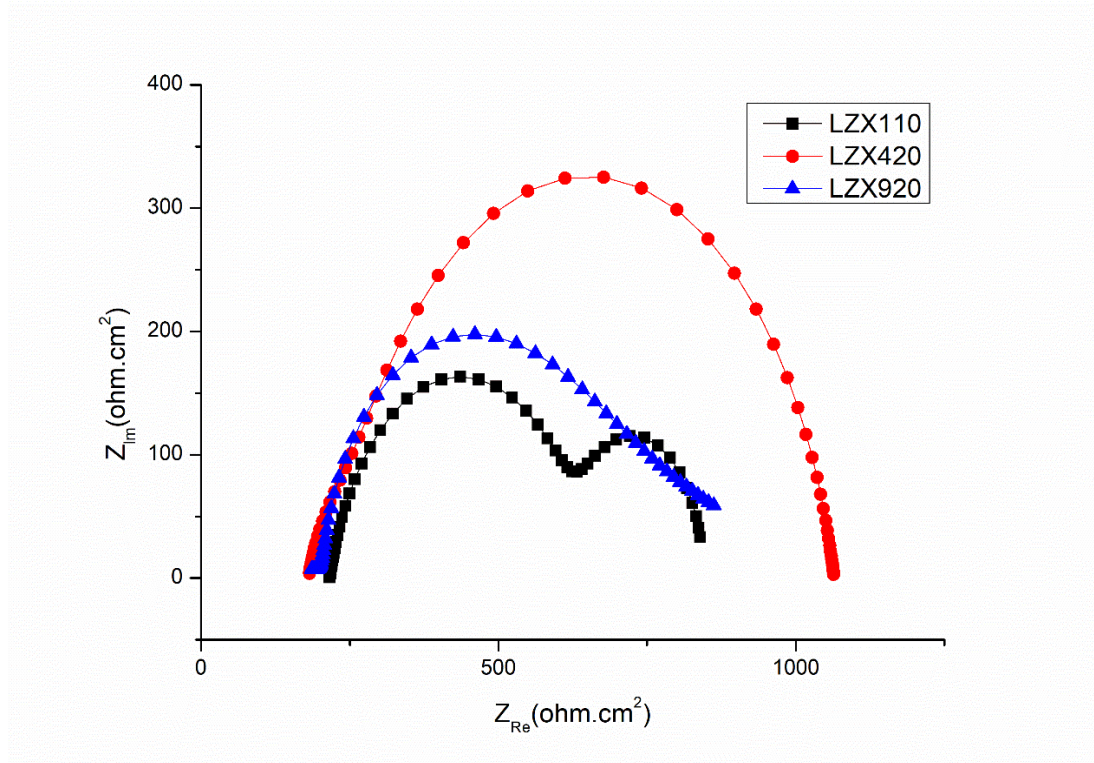
EIS testi sonuçları Çizelge 6.4'de listelenmiştir. Alaşımlar için eşdeğer devre de Şekil 6.10'da verilmiştir.

Teorik olarak, alaşımların bileşimleri farklı olsa bile elde edilen R_s değerleri birbirinin aynı veya birbirine çok yakın olmalıdır. Buna karşı Çizelge 6.4.'de LZ920 alaşımında R_s değeri diğer alaşımlara göre çok daha düşük bir değer vermiştir. Bu düşük değer alaşımların diğer alaşımlardan daha az yoğunlukta korozyona uğradığı ve korozyon direncinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Genel olarak R_{ct} , korozyon akım değerleri üzerindeki temel etkilerinden dolayı alaşımların korozyon direncini değerlendiren faktör olarak kullanılır. Büyük R_{ct} ve R_{film} değerleri, alaşımların yüzey oksit filminin, alaşımı % 0.1M NaCl çözeltisindeki klorür iyonlarının saldırısından koruduğunu gösterir. R_{ct} değeri LZX920 alaşımında diğer alaşımlara göre en yüksek değer ($826,3 \Omega \text{ cm}^2$), ayrıca buna ek olarak LZX920 alaşımının R_{film} değerler ($82,8 \Omega \text{ cm}^2$) olarak görülmüştür. Yani LZX920 alaşımının yüzeyinde oluşan oksit film tabakasının diğer alaşımlara göre (LZX110 ve LZX420) klorür iyon saldırısına karşı daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.4 Alaşımlara ait EIS sonuçları

Alaşım	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	CPE_{film} $C_{film} (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_f (\Omega \text{ cm}^2)$	CPE_{dl} $C_s (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$
LZX110	215,9	$2,493 \times 10^{-5}$	436,9	$1,118 \times 10^{-3}$	192,9
LZX420	181,3	$3,673 \times 10^{-7}$	223,7	$4,413 \times 10^{-6}$	659,5
LZX920	134,4	$3,166 \times 10^{-4}$	82,8	$1,469 \times 10^{-6}$	826,3



Şekil 6.10 Alaşımlara ait eşdeğer devre

Elektrokimyasal korozyon testi ile daldırma korozyon testlerinden elde edilen korozyon hızları karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.5’de verilmiştir. Sonuçlardan da görülebileceği gibi, tüm alaşımların elektrokimyasal korozyon hızları, daldırma korozyon hızlarından çok daha yüksektir. Bunun nedeni, elektrokimyasal korozyon testinden elde edilen sonuçların, korozyonun başlangıç aşamasındaki agresif periyodu ve kısa sürede ölçülmesidir. Korozyon kalıntıları nedeniyle yüzeyde pasivasyon olmadığı için kısa sürede ve temiz yüzeyde yapılan elektrokimyasal korozyon testlerinin sonuçlarından elde edilen korozyon hızları çok daha yüksektir.

Çizelge 6.5. Elektrokimyasal korozyon testi ile daldırma korozyon testlerinden elde edilen korozyon hızlarının karşılaştırılması

Alaşım Kodlanması	Elektrokimyasal korozyon testi ile tespit edilen korozyon hızı (mm/yıl)	Toplam daldırma korozyon süresi elde edilen ortalama korozyon hızı (mm/yıl)
LZX110	85,57	0,53
LZX420	81,30	1,74
LZX920	78,44	1,63

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Mg-Li-Zn-Ca sistemine sahip 3 farklı kompozisyonda kokil kalıba döküm yöntemi ile üretilmiş magnezyum alaşımlarının (LZX110, LZX420 ve LZX920) 0,1M NaCl çözeltisindeki korozyon özellikleri farklı korozyon hızı ölçüm yöntemleri (Tafel ekstrapolasyon, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Ağırlık kaybı) ile tespit edilmiştir.

Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Alaşımların faz içerilerinin LZX110 için α -Mg(Li), LZX920 için β -Li(Mg) ve LZX420 hem α -Mg(Li) hem de β -Li(Mg) yapısında olduğu hem XRD hem de SEM EDS analizlerinden anlaşılmıştır.
- Zn ve Ca bütün alaşımlarda eşit miktarda sisteme dahil edilmiştir. Değişken faktör olarak Li elemneti esas alınmıştır. Her ikisinde alaşımların yapıları içerisinde ayrı bir faz yapısı oluşturmayıp matris fazlar içerisinde çözünerek katı eriyip sertleşmesi meydana getirdiği anlaşılmıştır.
- Alaşımların korozyon dirençleri, yapılarındaki Li oranına ve Li oranına bağlı olarak farklılaşan kristal yapıya göre değişiklik göstermiştir ve LZX110, LZX420 ve LZX920 alaşımları için yapılan 3 farklı ölçüm yöntemiyle somut olarak tespit edilmiştir.
- Tafel ekstrapolasyon testi sonucu elde edilen korozyon hızları kıyaslandığında LZX920 (78,44 mm/yıl) < LZX420 (81,30 mm/yıl) < LZX110 (85,57 mm/yıl) olarak tespit edilmiştir. Kristal yapının SPH'den HMK'ya doğru dönüşümüyle birlikte korozyon hızlarında azalan bir eğilim gözlemlenmiştir.

- Elektro kimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen R_s değerleri karşılaştırıldığında $LZX920 (215,9 \Omega\text{cm}^2) < LZX420 (181,3 \Omega\text{cm}^2) < LZX110 (134,4 \Omega\text{cm}^2)$ şeklinde bir sıralamayla bulunmuştur. Bu sıralama tafel ekstrapolasyon ile elde edilen sıralamayla tutarlılık göstermektedir.
- Daldırma korozyon testinde elde edilen ortalama korozyon hızları kıyaslandığında ise $LZX420 (1,74 \text{ mm/yıl}) > LZX920 (1,63 \text{ mm/yıl}) > LZX110 (0,53 \text{ mm/yıl})$ sıralama tespit edilmiştir. Daldırma korozyon testinden elde edilen sonuçların, tafel ekstrapolasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen sonuçlardan tamamen farklı bir sıralamada ve byklğindeki hızlarının ortaya çıkmasının sebebi, elektrokimyasal korozyon testinden elde edilen sonuçların, korozyonun başlangıç aşamasındaki agresif periyodu ve kısa sürede ölçülmesidir. Korozyon kalıntıları nedeniyle yüzeyde pasivasyon olmadığı için kısa sürede ve temiz yüzeyde yapılan elektrokimyasal korozyon testlerinin sonuçlarından elde edilen korozyon hızları çok daha yüksektir.

KAYNAKLAR

1. Song, J., She, J., Chen, D., and Pan, F., "Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide", *Journal of Magnesium and Alloys*, (2020).
2. Ge, B., Yang, M., Zu, Q., Guo, J., Tian, Y., and Peng, Q., "Lithium Cluster Segregation in Coherent Contraction Twin Boundaries of Magnesium Alloys", *Acta Materialia*, (2020).
3. Dong, H., Pan, F., Jiang, B., and Zeng, Y., "Evolution of microstructure and mechanical properties of a duplex Mg–Li alloy under extrusion with an increasing ratio", *Materials & Design*, 57: 121–127 (2014).
4. Dong, H., Pan, F., Jiang, B., Li, R., and Huang, X., "Mechanical properties and deformation behaviors of hexagonal Mg–Li alloys", *Materials & Design* (1980-2015), 65: 42–49 (2015).
5. Shah, S. S. A., Sang, H., Sun, B. L., Bian, M. Z., Jing, H. M., and Song, G. S., "Microhardness and Texture Evolution of Ultralight Mg–Li Alloy Processed by Cold Rolling", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 61 (3): 280–290 (2020).
6. Wu, R. Z., Qu, Z. K., and Zhang, M. L., "Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of Mg–Li base alloys", *Rev. Adv. Mater. Sci*, 24 (3): 35–43 (2010).
7. Pęska, M., Czujko, T., and Polański, M., "Hydrogenation Ability of Mg–Li Alloys", *Energies*, 13 (8): 2080 (2020).
8. Li, C., He, Y., and Huang, H., "Effect of lithium content on the mechanical and corrosion behaviors of HCP binary Mg–Li alloys", *Journal of Magnesium and Alloys*, (2020).
9. Liu, G., Xie, W., Wei, G., Yang, Y., Liu, J., Xu, T., Xie, W., and Peng, X., "Dynamic recrystallization behavior and corrosion resistance of a dual-phase Mg–Li alloy", *Materials*, 11 (3): 408 (2018).
10. Shin, I. and Carter, E. A., "First-principles simulations of plasticity in body-centered-cubic magnesium–lithium alloys", *Acta Materialia*, 64: 198–207 (2014).
11. Cao, D., Wu, L., Sun, Y., Wang, G., and Lv, Y., "Electrochemical behavior of Mg–Li, Mg–Li–Al and Mg–Li–Al–Ce in sodium chloride solution", *Journal of Power Sources*, 177 (2): 624–630 (2008).

12. Betsofen, S. Y., Antipov, V. V., and Knyazev, M. I., "Al–Cu–Li and Al–Mg–Li alloys: phase composition, texture, and anisotropy of mechanical properties", *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016 (4): 326–341 (2016).
13. Bakhsheshi-Rad, H. R., Abdellahi, M., Hamzah, E., Ismail, A. F., and Bahmanpour, M., "Modelling corrosion rate of biodegradable magnesium-based alloys: The case study of Mg-Zn-RE-xCa (x= 0, 0.5, 1.5, 3 and 6 wt%) alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 687: 630–642 (2016).
14. Wu, J., Zhao, D., Lee, B., Roy, A., Yao, R., Chen, S., Dong, Z., Heineman, W. R., and Kumta, P. N., "Effect of Lithium and Aluminum on the Mechanical Properties, In Vivo and In Vitro Degradation, and Toxicity of Multiphase Ultrahigh Ductility Mg–Li–Al–Zn Quaternary Alloys for Vascular Stent Application", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 6 (4): 1950–1964 (2020).
15. Kim, J.-H., Kim, Y.-H., Yoo, H.-S., Park, S.-S., and Son, H.-T., "Effects of Zn and Ca Additions on Microstructure and Mechanical Properties of Mg–11Li Based Alloys", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (11): 11233–11237 (2016).
16. Song, G. S. and Kral, M. V., "Characterization of cast Mg–Li–Ca alloys", *Materials Characterization*, 54 (4–5): 279–286 (2005).
17. Sakamoto, M., Akiyama, S., and Ogi, K., "Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing stable oxide film", *Journal of Materials Science Letters*, 16 (12): 1048–1050 (1997).
18. Song, G. S., Staiger, M., and Kral, M., "Enhancement of the properties of Mg-Li alloys by small alloying additions", *Magnesium Technology*, 77–79 (2003).
19. Perugu, C. S., Kumar, S., and Suwas, S., "Evolution of Microstructure, Texture, and Tensile Properties in Two-Phase Mg-Li Alloys: Effect of Zn Addition", *JOM*, 72 (4): 1627–1637 (2020).
20. Li, H. B., Yao, G. C., Guo, Z. Q., Liu, Y. H., Yu, H. J., and Ji, H. B., "Microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloy with Ca addition", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 19 (5): 355–361 (2006).
21. Remennik, S., Xu, C., Brant, R., Meshi, L., and Shechtman, D., "Crystal structure of a new quaternary Mg–Zn–Ca–Li phase", *Intermetallics*, 22: 62–67 (2012).
22. Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., ... & Johansson, L. G. "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion", *Progress in Materials Science*, 89, 92-193 (2017)
23. Song, Y., Shan, D., Chen, R., & Han, E. H. "Corrosion characterization of Mg–8Li alloy in NaCl solution", *Corrosion Science*, 51(5), 1087-1094 (2009)

24. Xu, D. K., & Han, E. H. "Effect of quasicrystalline phase on improving the corrosion resistance of a duplex structured Mg–Li alloy", *Scripta Materialia*, 71, 21-24 (2014)
25. Song, Y., Shan, D., Chen, R., & Han, E. H. "Investigation of surface oxide film on magnesium lithium alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2), 585-590. (2009)
26. Mineta, T., & Sato, H. "Simultaneously improved mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Li-Al alloy produced by severe plastic deformation", *Materials Science and Engineering: A*, 735, 418-422 (2018)
27. Maurya, R., Siddiqui, A. R., & Balani, K. "An environment-friendly phosphate chemical conversion coating on novel Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn alloys with remarkable corrosion protection", *Applied Surface Science*, 443, 429-440 (2018)
28. Dinesh, P., Manivannan, S., Babu, S. K., & Natarajan, S. "Effect of Nd on the microstructure and corrosion behaviour of Mg-9Li-3Al magnesium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution", *Materials Today: Proceedings*, 15, 126-131 (2019)
29. Xu, W., Birbilis, N., Sha, G., Wang, Y., Daniels, J. E., Xiao, Y., & Ferry, M. "A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy", *Nature materials*, 14(12), 1229-1235 (2015)
30. Hou, L., Raveggi, M., Chen, X. B., Xu, W., Laws, K. J., Wei, Y., ... & Birbilis, N. "Investigating the passivity and dissolution of a corrosion resistant Mg-33at. % Li alloy in aqueous chloride using online ICP-MS" *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6), C324 (2016)
31. Li, C. Q., Xu, D. K., Chen, X. B., Wang, B. J., Wu, R. Z., Han, E. H., & Birbilis, N. "Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg-Li alloys", *Electrochimica Acta*, 260, 55-64 (2018)
32. Counts, William Art, et al. "Using ab initio calculations in designing bcc Mg–Li alloys for ultra-lightweight applications." *Acta Materialia* 57.1 (2009): 69-76.
33. İNCESU, Alper, and Ali GÜNGÖR. "Comparison of Hot-rolled Unalloyed Magnesium and Magnesium Alloys in terms of Biodegradability and Mechanical Properties." *Gazi University Journal of Science* (2021): 1-1.
34. Li, Chuanqiang, Yibin He, and Huaifei Huang. "Effect of lithium content on the mechanical and corrosion behaviors of HCP binary Mg–Li alloys." *Journal of Magnesium and Alloys* 9.2 (2021): 569-580.
35. Chen, Tao, et al. "Coupling physics in machine learning to investigate the solution behavior of binary Mg alloys." *Journal of Magnesium and Alloys* (2021).

36. Peška, Magda, Tomasz Czujko, and Marek Polański. "Hydrogenation ability of Mg-Li alloys." *Energies* 13.8 (2020): 2080.
37. Li, C. Q., et al. "Influence of the lithium content on the negative difference effect of Mg-Li alloys." *Journal of Materials Science & Technology* 57 (2020): 138-145.
38. İslam, Rezawana, and Meysam Haghshenas. "Statistical optimization of stress level in Mg-Li-Al alloys upon hot compression testing." *Journal of Magnesium and Alloys* 7.2 (2019): 203-217.
39. İncesu, Alper. Magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerine yaşlandırma parametrelerinin etkisi. MS thesis. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
40. Gupta, Manoj, and Sharon Nai Mui Ling. *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. John Wiley & Sons, 2011.
41. Leeflang, M. A., et al. "Long-term biodegradation and associated hydrogen evolution of duplex-structured Mg-Li-Al-(RE) alloys and their mechanical properties." *Materials Science and Engineering: B* 176.20 (2011): 1741-1745.
42. D. Cao, L. Wu, Y. Sun, G. Wang, Y. Lv, Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution, *J. Power Sources*. 177 (2008) 624-630.)
43. Pekguleryuz, Mihriban O., Karl Kainer, and Aslan Kaya, eds. *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. Elsevier, 2013.
44. Witte, Frank, et al. "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion." *Current opinion in solid state and materials science* 12.5-6 (2008): 63-72.
45. Song, G. S., and M. V. Kral. "Characterization of cast Mg-Li-Ca alloys." *Materials Characterization* 54.4-5 (2005): 279-286.
46. Sakamoto, M., S. Akiyama, and K. Ogi. "Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing stable oxide film." *Journal of Materials Science Letters* 16.12 (1997): 1048-1050.
47. Staiger, Mark P., et al. "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review." *Biomaterials* 27.9 (2006): 1728-1734.
48. Zeng, Rong-Chang, et al. "Corrosion and characterisation of dual phase Mg-Li-Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features." *Corrosion Science* 79 (2014): 69-82.
49. Li, H. B., et al. "Microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloy with Ca addition." *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 19.5 (2006): 355-361.

50. Li, Y., et al. "Additively manufactured biodegradable porous magnesium." *Acta biomaterialia* 67 (2018): 378-392.
51. Nene, Saurabh Sanjay, et al. "Microstructure refinement and its effect on specific strength and bio-corrosion resistance in ultralight Mg–4Li–1Ca (LC41) alloy by hot rolling." *Journal of alloys and compounds* 615 (2014): 501-506.
52. Saris, Nils-Erik L., et al. "Magnesium: an update on physiological, clinical and analytical aspects." *Clinica chimica acta* 294.1-2 (2000): 1-26.
53. Wan, Yizao, et al. "Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy." *Materials & Design* 29.10 (2008): 2034-2037.
54. Şüküroğlu, Ebru Emine, and Ayşenur Çelik. "Katkılı oksit kaplaması büyütülen AZ91 alaşımının kan plazması içerisindeki biyoçözünürlüğünün incelenmesi." *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University* 37.3 (2022).
55. İNCESU, A. "Biyomedikal uygulamalar için biyobozunabilir Mg-Zn-Ca VE Mg-Zn-Ca-Mn alaşımlarının tasarımı ve üretimi" *Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük Üniversitesi* (2019): 5-10
56. Kannan, M. Bobby, and RK Singh Raman. "In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid." *Biomaterials* 29.15 (2008): 2306-2314.
57. Dagdag, Omar, et al. "Chemical modification of epoxy prepolymers as anticorrosive materials: a review." *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors* (2022): 273-288.
58. Islam, Md Nazmul, and Robert B. Channon. "Electrochemical sensors." *Bioengineering Innovative Solutions for Cancer*. Academic Press, 2020. 47-71.
59. Jafari, Sajjad, Shervin Eslami Harandi, and R. K. Singh Raman. "A review of stress-corrosion cracking and corrosion fatigue of magnesium alloys for biodegradable implant applications." *Jom* 67.5 (2015): 1143-1153.
60. Song, Guang Sheng, Mark Staiger, and Milo Kral. "Enhancement of the properties of Mg–Li alloys by small alloying additions." *Magnesium Technology* (2003): 77-79.
61. Gröbner, J., et al. "Phase equilibria, calorimetric study and thermodynamic modeling of Mg–Li–Ca alloys." *Thermochimica acta* 389.1-2 (2002): 85-94.
62. Incesu, Alper, and Ali Gungor. "Mechanical properties and biodegradability of Mg–Zn–Ca alloys: homogenization heat treatment and hot rolling." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 31.12 (2020): 1-12.

63. Meifeng, He, et al. "Effects of Li addition on the corrosion behaviour and biocompatibility of Mg (Li)-Zn-Ca metallic glasses." *Journal of Materials Science* 53.14 (2018): 9928-9942.
64. Bakhsheshi-Rad, H. R., et al. "Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys." *Materials & Design* 53 (2014): 283-292.
65. Ha, Heon-Young, et al. "Role of hydrogen evolution rate in determining the corrosion rate of extruded Mg-5Sn- (1-4 wt%) Zn alloys." *Corrosion science* 89 (2014): 275-285.
66. Zhang, Shaoxiang, et al. "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial." *Acta biomaterialia* 6.2 (2010): 626-640.
67. Liu, Yang, et al. "Study on the Mg-Li-Zn ternary alloy system with improved mechanical properties, good degradation performance and different responses to cells." *Acta biomaterialia* 62 (2017): 418-433
68. Yim, Chang Dong, et al. "The effects of microstructural factors on the corrosion behaviour of Mg-5Sn-xZn (x= 1, 3 wt%) extrusions." *Corrosion Science* 90 (2015): 597-605.
69. Song, Yingwei, et al. "Microstructure and protection characteristics of the naturally formed oxide films on Mg-xZn alloys." *Corrosion science* 72 (2013): 133-143.
70. Li, Haifei, et al. "Biodegradable Mg-Zn-Ca-Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications." *Materials & Design* 67 (2015): 9-19.
71. Remennik, Sergei, et al. "Crystal structure of a new quaternary Mg-Zn-Ca-Li phase." *Intermetallics* 22 (2012): 62-67.)
72. Liu, Yang, et al. "Study on the Mg-Li-Zn ternary alloy system with improved mechanical properties, good degradation performance and different responses to cells." *Acta biomaterialia* 62 (2017): 418-433.)
73. Gungor, A., and Incesu, A. "Effects of alloying elements and thermomechanical process on the mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg alloys." *Journal of Magnesium and Alloys* 9.1 (2021): 241-253.)
74. Incesu, Alper, and Ali Gungor. "Biocorrosion and mechanical properties of ZXM100 and ZXM120 magnesium alloys." *International Journal of Metalcasting* 13.4 (2019): 905-914.
75. Meifeng, He, et al. "Effects of Li addition on the corrosion behaviour and biocompatibility of Mg (Li)-Zn-Ca metallic glasses." *Journal of Materials Science* 53.14 (2018): 9928-9942.

76. K y koğlu, M. OGZALAT, TUNGUSTAT, MOLİBDAT VE FOSFATIN SAF INKONUN SULU ORTAMDAKİ KOROZYONUNA ETKİSİ. MS thesis. Fen Bilimleri Enstitüsü
77. İyibilgin, Osman, and Fehim FINDIK. "Metalik Biyo-Uyumlu Stentlerin Gelişim Süreci." Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi 6.1 (2018): 328-348.
78. Aydın, Ali. ALAŞIMLARA UYGULANAN FARKLI METALİK PIGMENTLER İÇEREN KAPLAMALARIN KOROZYON DİRENÇLERİNİN İNCELENMESİ. MS thesis. Fen Bilimleri Enstitüsü.
79. Zeng, Rongchang, et al. "Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials." Advanced engineering materials 10.8 (2008): B3-B14.
80. İncesu, A. Biyomedikal uygulamalar için biyobozunabilir Mg-Zn-Ca VE Mg-Zn-Ca-Mn alaşımlarının tasarımı ve üretimi, Pdh thesis KBÜ Fen bilimleri enstitüsü 2019.
81. Kardelen, Kafiye. Investigation of Pittting Corrosion Morphology of St 37 Material in Different Corrosive Environments. Diss. Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
82. Liu, Mengyao, et al. "Corrosion fatigue of the extruded Mg–Zn–Y–Nd alloy in simulated body fluid." Journal of Magnesium and Alloys 8.1 (2020): 231-240.
83. Khoshnaw, Fuad, and Rolf Gubner, eds. Corrosion Atlas Case Studies: 2021 Edition. Elsevier, 2021.
84. Kılınç, İsmail. Çelik malzemelerde korozyon oyukların görüntü işleme yöntemiyle incelenmesi. MS thesis. Sakarya Üniversitesi, 2009.
85. Hansson, Carolyn M. "The impact of corrosion on society." Metallurgical and Materials Transactions A 42.10 (2011): 2952-2962.
86. Poinern, G. Eddy Jai, Sridevi Brundavanam, and Derek Fawcett. "Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant." American Journal of Biomedical Engineering 2.6 (2012): 218-240.
87. G vce, Mevl t Serkan. Uak bakımında korozyon analizi. Diss. Anadolu University (Turkey), 2015.
88. Esra, P. "6-amino-m-kresol polimerinin bakır ve paslanmaz elik  zerine sentezi ve korozyon performansının incelenmesi." ukurova Üniversitesi (2009).
89. Akt rk, Kamil Doğan. 316L eliğinin Cl⁻ içeren ortamlardaki aralık korozyonunun SO₄⁻ ve NO₃⁻ ile  nlenmesi. MS thesis. Fen Bilimleri Enstitüsü.

90. Ayyagari, Aditya, et al. "Corrosion, erosion and wear behavior of complex concentrated alloys: A review." *Metals* 8.8 (2018): 603.
91. Clark, H. McI. "Particle velocity and size effects in laboratory slurry erosion measurements OR... do you know what your particles are doing?" *Tribology International* 35.10 (2002): 617-624.
92. Kamacı, Özge. Magnezyum alaşımlara hidrofobik özellik kazandırılarak korozyon direncinin zamana bağlı incelemesi. Diss. İstanbul Medeniyet Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, 2021.
93. Jayabharathy, S., and Palanivel Mathiazhagan. "STUDY OF EROSION CORROSION BEHAVIOUR OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS." *Pakistan Journal of Biotechnology* 15. Special Issue ICRAME) (2018).
94. Korkmaz, Kemal, and Ali Çakır. "Mikro-ark oksidasyon yöntemi ile oksitlenen 2017A alüminyumun erozyon-korozyon direncinin incelenmesi." *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 23.8 (2017): 979-983.
95. Kaftan, Muhammet Ali. Çelik yapılar da korozyon oluşumu ve korozyondan korunma yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması. MS thesis. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
96. Almasry, Mohammad Ghaith. ORTOPEDİK İMPLANTLARIN HASTA VÜCUDUNA BIRAKTIĞI ATIKLAR VE ALERJİK ETKİLERİ. MS thesis. Fen Bilimleri Enstitüsü.
97. Khoshnaw, Fuad, and Rolf Gubner, eds. *Corrosion Atlas Case Studies: 2021 Edition*. Elsevier, 2021.
98. ASTM, ASTM. "Standard test method for relative density (specific gravity) and absorption of coarse aggregate." *ASTM C 128* (2015).

ÖZGEÇMİŞ

Muhammed Ali SOLAK; ilk ve orta öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. Derince Necip Fazıl Anadolu Lisesi’nden 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başlayıp 2020 yılında mezun oldu. 2020 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda eğitim hayatına devam etmektedir. 2020 yılından itibaren özel sektörde mühendis olarak çalışmaya devam etmektedir.