



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

Magnezyum ve Magnezyum Esaslı Malzemelerde Korozyon

 Fevzi KELEN^{a,*}

^a Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Van Meslek Yüksekokulu, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: fkelen@yyu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1004053

ÖZET

Düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, kolay geri kazanım ve mükemmel sönümleme kapasitesi gibi karakteristikleri ile modern hafif araçlar için en dikkat çekici yapısal malzemeler olarak ön plana çıkan magnezyum ve magnezyum esaslı malzemeler otomotiv ve havacılık gibi ulaşım dalları için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Yakıt verimliliğinin artırılması ve karbondioksit salınımının en aza indirgenmesinin amaçlandığı bu alanlarda direksiyon simidi, gösterge paneli, torpido kapağı ve karter gibi birçok uygulamaları bulunmaktadır. Bilhassa otomotiv endüstrisinde tüketim hacimleri her geçen gün artmaktadır. Fakat düşük korozyon dayanımları kullanımlarını gerek otomotiv sektöründe gerekse de endüstride demir, çelik ve alüminyuma kıyasla önemli oranda kısıtlamaktadır. Bu bağlamda yüksek korozyon dayanımlı magnezyum esaslı malzemelerin geliştirilmesi başlıca beklenti haline gelmiştir. Bu çalışmada yakıt tasarrufu ve düşük emisyon bakımından en umut verici yapısal malzemeler olan magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon özelliklerine ve korozyon dayanımlarının nasıl iyileştirilebileceğine dikkat çekilmek istenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemeler, Hafif alaşım ve kompozitler, Otomotiv malzemeleri, Korozyon

Corrosion in Magnesium and Magnesium Based Materials

ABSTRACT

Magnesium and magnesium-based materials, which stand out as the most striking structural materials for modern light vehicles with their characteristics as low density, high specific strength, easy recovery and excellent damping capacity, constitute an important potential for transportation branches like automotive and aerospace. It has many applications such as steering wheel, instrument panel, glove box cover and crankcase in these areas where it is aimed to increase fuel efficiency and minimize carbon dioxide emissions. In the automotive industry, its particularly consumption volumes are increasing day by day. However, their low corrosion resistance significantly limits their use in both the automotive and industry compared to iron, steel and aluminum. In this context, the development of magnesium-based materials with high corrosion resistance has become the main expectation. In this study, it is aimed to draw attention to the corrosion properties and how their corrosion resistance can improve of magnesium and magnesium-based materials which are the most promising structural materials in terms of fuel economy and low emissions.

Keywords: Magnesium and magnesium-based materials, Lightweight alloys and composites, Automotive materials, Corrosion

I. GİRİŞ

Sera gazları ve yanma sonu açığa çıkan emisyonlar hava kirliliği, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır. Bu gazların önemli bir kısmını karbondioksit salınımı oluşturmaktadır. Karbondioksit üretiminde sanayi, termik santraller, konut ısıtmaları vb. birçok parametre olmasına karşın ana etken fosil kökenli yakıtların enerji kaynağı olarak kullanıldığı içten yanmalı motorlardır. XX. yüzyıl sonlarında otomotiv endüstrisi karbondioksit salınımının %30 oranında azaltılması amacı ile taşıtlarda yakıt verimliliğini iyileştirme kararı almıştır. Yakıt ekonomisini geliştirmede motor ve transmisyon etkinliğinin artırılması, aerodinamik tasarım, silindir bloğu ve araç ön alanının küçültülmesi, motor, dişli ve lastiklerdeki sürtünmelerin asgari düzeye indirilmesi gibi birçok faktör bulunmasına rağmen en etkili ve en ekonomik yöntem taşıt kütlelerinin azaltılmasıdır. Zira araç ağırlığında 1 kg'lık hafifleme karbondioksit üretiminde 20 kg'lık bir düşüş sağlamaktadır [1]-[4]. $1.738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ düşük yoğunluğu ile tüm yapısal malzemeler arasında en hafifi olan magnezyum, otomotiv endüstrisi için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemeler otomobillerin iç donanım, karoseri, şasi, araç ön alanı ve güç aktarma organları gibi temel sistemlerinde kullanılarak yakıt verimliliği iyileştirilip, karbondioksit salınımı en aza indirgenebilir. Nitekim taşıtlarda direksiyon simidi, gösterge paneli, debriyaj muhafazası ve radyatör gibi birçok uygulamaları bulunmaktadır. Fakat bu malzemelerin temel kullanımlarının araç ağırlığının önemli bir kısmını meydana getiren motor, transmisyon ve diferansiyel kutusu gibi güç aktarma organları bileşenleri olduğu düşünülmektedir [5]-[7]. Ne yazık ki düşük korozyon dayanımları gerek otomotiv uygulamalarında gerekse de endüstride demir, çelik ve alüminyuma göre daha az tercih edilmelerine neden olmaktadır. Mevcut çalışmada magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon özellikleri ve korozyon mukavemetlerinin nasıl geliştirilebileceğine dikkat çekilmek istenmiştir.

II. MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ESASLI MALZEMELERDE KOROZYON

Otomotiv endüstrisinde kullanım hacimleri sürekli olarak artan magnezyum esaslı malzemelerin zayıf korozyon dayanımları oksijensiz ortamlarda dahi korozyon oluşumuna yol açan yüksek elektronegatif potansiyeli ve birçok sulu veya nemli çevrelerde yüzeyde kararlı bir yapı sergilemeyen koruyucu oksit/hidroksit tabakadan kaynaklanmaktadır [8]-[9]. Tablo 1'de magnezyum ve önemli bazı metallerin standart elektrot potansiyel değerleri verilmiştir. Oda koşullarında magnezyum yüzeyinde meydana gelen gri oksit tabaka nemli ortamlarda magnezyum hidroksite dönüşmektedir. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bazik şartlarda korozyon oluşumunu engellemesine karşın suda çözünür özellikte olmasından dolayı uzun süreli koruma sağlayamaz. Magnezyum ile yüzeyinde teşekkül eden oksit tabakanın bağıl hacimleri oranı birden küçük olması malzeme yüzeyinde gözenekli ve kararsız bir tabakanın oluşumuna neden olmaktadır. Bu oran alaşım elementleri kullanılarak iyileştirilebilir. Tablo 2'de korozyon oluşumu sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları verilen magnezyumun genel korozyon tepkimesinde her matris atomu için bir hidrojen molekülü üretilmektedir. Ayrıca reaksiyon esnasında indirgenen hidrojen ve yükseltgenen hidroksit iyonları pH değerinin artmasına yol açarak hidroksit tabakanın oluşumuna katkı sağlamaktadır [10]-[12]. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sulu ortamlarda metali korozyon oluşumuna karşı uzun süre koruyamaz. Klorür, bromür, sülfat ve perklorat gibi iyonların mevcudiyeti asidik özellikteki magnezyum tuzlarının teşekkülüne neden olup hidroksit tabakanın çözünmesine yol açmaktadır. Tablo 3'te magnezyum elektrotların çeşitli sulu çözeltilerdeki korozyon potansiyel değerleri verilmiştir. Şekil 1'deki Pourbaix diyagramında korozyon oluşumu sırasında meydana gelen tüm kimyasal tepkimeler tanımlanmamaktadır. Bu durum magnezyumun sulu çözeltiler içerisindeki korozyonu sırasında oluşan bileşiklerin kararlılık alanları dikkate alındığında Perrault'a ait ve Şekil 1b'de verilen yeni bir diyagramın türemesine neden olmuştur. Perrault diyagramında kırk sekiz farklı reaksiyon tanımlanmakta ve farklı bölgeleri birbirinden ayıran kararlı haldeki kimyasal tepkimeler numaralandırılarak gösterilmektedir. Perrault MgH_2 ve Mg^+ iyonu için Pourbaix diyagramının termodinamik verileri içerdiği

inanmasına karşın bunları göz önünde bulundurduğunda sulu çözeltiler ile temas halinde olan magnezyum elektrotu için termodinamik dengenin mevcut olmadığı kanısına varmıştır [13]-[15].

Tablo 1. Önemli bazı metallerin standart elektrot potansiyel değerleri (25°C'de normal hidrojen elektrotuna göre) [13].

Elektrot	Reaksiyon	Potansiyel, V
Li, Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.02
K, K ⁺	K ⁺ + e ⁻ → K	-2.92
Na, Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.71
Mg, Mg²⁺	Mg²⁺ + e⁻ → Mg	-2.37
Al, Al ³⁺	Al ³⁺ + e ⁻ → Al	-1.71
Zn, Zn ²⁺	Zn ²⁺ + e ⁻ → Zn	-0.76
Fe, Fe ²⁺	Fe ²⁺ + e ⁻ → Fe	-0.44
Cd, Cd ²⁺	Cd ²⁺ + e ⁻ → Cd	-0.40
Ni, Ni ²⁺	Ni ²⁺ + e ⁻ → Ni	-0.24
Sn, Sn ²⁺	Sn ²⁺ + e ⁻ → Sn	-0.14
Cu, Cu ²⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu	0.34
Ag, Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0.80

Tablo 2. Magnezyum yüzeyinde korozyon oluşumu sırasında meydana gelen kimyasal tepkimeler [14].

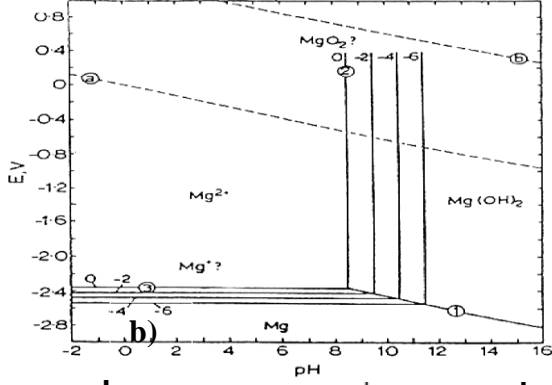
Reaksiyon adı	Reaksiyon oluşumu
Anodik	$2Mg \rightarrow 2Mg^{+} + e$
Katodik	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
Kimyasal	$2Mg^{+} + 2H_2O \rightarrow 2Mg^{++} + 2OH^{-} + H_2$
Toplam	$2Mg + 2H^{+} + 2H_2O \rightarrow 2Mg^{++} + 2OH^{-} + 2H_2$
Ürün oluşumu	$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2$
Genel	$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$

Tablo 3. Magnezyum elektrotların çeşitli sulu çözeltilerdeki korozyon potansiyelleri [10].

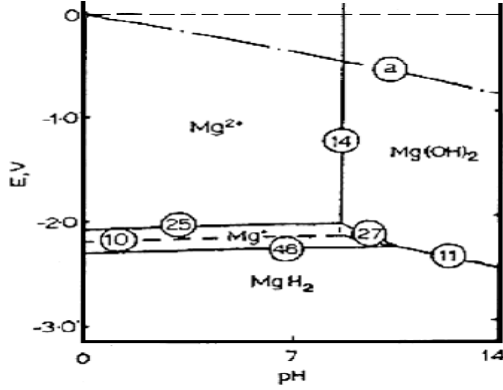
Elektrolit	E _{kor} (NHE)
N NaCl	-1.72
N Na ₂ SO ₄	-1.75
N Na ₂ CrO ₄	-0.96
N HCl	-1.68
N HNO ₃	-1.49
N NaOH	-1.47
N NH ₃	-1.43
Ca(OH) ₂ doymuş	-0.95
Ba(OH) ₂ doymuş	-0.88

N: Normal

a)



- (1) $Mg + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$
- (2) $Mg^{2+} + H_2O \rightarrow MgO + 2H^+$
- (3) $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$



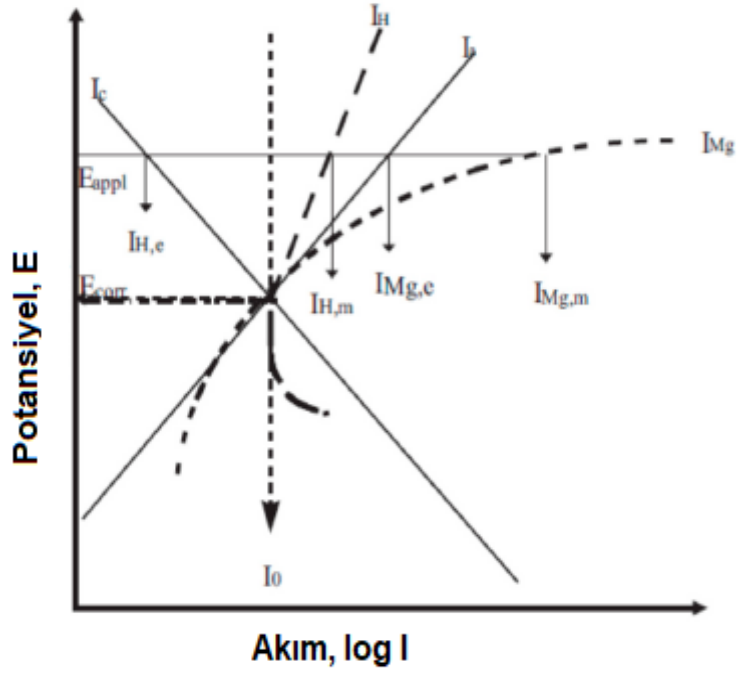
- (10) $MgH_2 \rightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2e^-$
- (11) $MgH_2 + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 + 2e^-$
- (14) $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$
- (25) $Mg^+ \rightarrow Mg^{2+} + e^-$
- (27) $Mg^+ + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2e^-$
- $Mg^+ + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+ + e^-$
- (48) $MgH_2 \rightarrow Mg^+ + H_2 + e^-$

Şekil 1. a) Pourbaix ve b) Perrault'a ait Pourbaix diyagramları, (-25°C'de Mg-H₂O sistemi, b-H₂ moleküllerinin mevcudiyetinde Mg-H₂O sistemindeki denge durumu) [14].

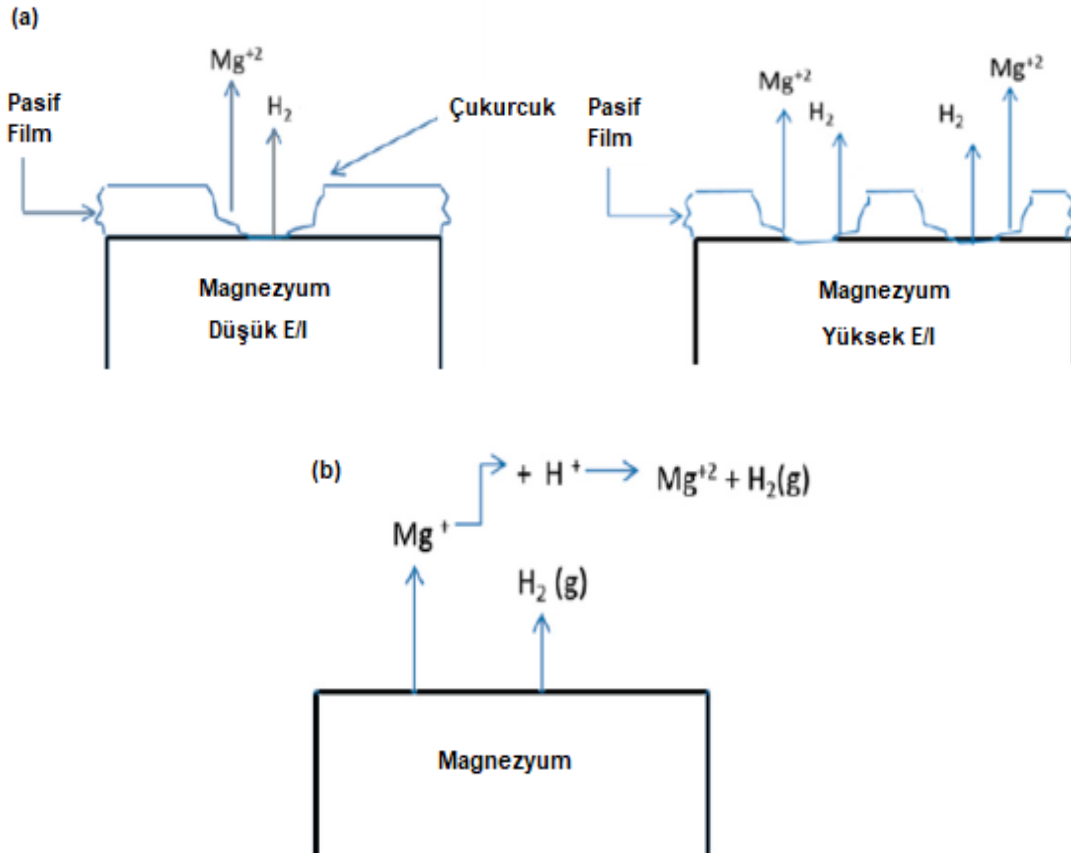
A. NEGATİF FARK ETKİSİ (NFE)

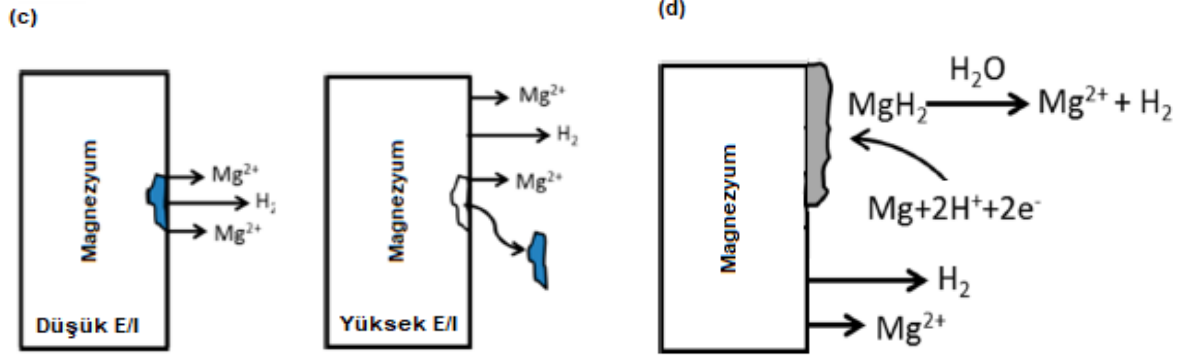
Elektrokimyasal açıdan anodik ve katodik olarak iki farklı gruba ayrılan korozyon reaksiyonları normal şartlar altında uygulanan potansiyelin artması ile birlikte anodik tepkime artmakta katodik reaksiyon ise azalmaktadır. Magnezyumda farklılık arz eden ve negatif fark etkisi olarak adlandırılan bu durum, korozyon teşekkülü sırasında anodik akımın artmasıyla hem korozyon hızı hem de hidrojen oluşumu artmaktadır. Faraday yasalarına göre metalin beklenenden daha fazla korozyona uğramasına yol açan bu davranış neticesinde korozyon potansiyeli ile anodik polarizasyon sonucu elde edilen katodik reaksiyon akım yoğunlukları arasındaki fark negatif olmaktadır [16]-[18]. Şekil 2'de verilen negatif fark etkisinin şematik gösteriminde normal anodik ve katodik tepkimeler I_a ve I_c çizgileri ile sembolize edilirken reaksiyonların hızı ise korozyon potansiyel değerlerine (E_{corr}), karşılık gelen I_0 değerleri ile gösterilmektedir. Birçok metalik malzemede elektrokimyasal polarizasyon davranışı, potansiyelin daha soy değerler alması halinde anodik tepkime hızının I_a eğrisi boyunca $I_{Mg,e}$ değerine yükselmesi, katodik reaksiyon hızının ise I_c eğrisi boyunca $I_{H,e}$ değerine düşmesi şeklinde gerçekleşirken magnezyumda potansiyel arttıkça korozyon hızı I_{Mg} ve hidrojen oluşum hızı I_H değerleride artmaktadır. Dolayısıyla E_{appl} potansiyeli için katodik reaksiyon hızı $I_{H,m}$ değeri olup, bunun I_0 'dan büyük olması negatif fark etkisine sebep olmaktadır. Ayrıca E_{appl} potansiyeli için anodik reaksiyon hızı $I_{Mg,m}$ değeridir. $I_{Mg,m}$ ise, Şekil 2'de de görülebileceği üzere, korozyon akımından, $I_{Mg,e}$, daha büyüktür. Magnezyum ve alaşımlarında meydana gelen negatif fark etkisi dört farklı şekilde açıklanmaktadır. İlk olarak yüzeyde meydana gelen kısmi koruyucu tabakanın anodik tepkime sırasında hasara uğramasına isnat edilmektedir. Tabakanın koruyuculuk özelliği uygulanan potansiyel veya akım yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmektedir (Şekil 3a). İkincisinde; anodik polarizasyonda açığa çıkan Mg^+ iyonunun reaksiyona girmesi sonucu oluşan hidrojene atfedilmektedir (Şekil 3b). Üçüncüsünde; korozyon teşekkülü sırasında matris nazaran daha soy karakterde olan ikincil fazların yapıdan koparak ayrılmalara dayandırılmaktadır. Zira intermetalik bileşiklerin bünyeden ayrılmaları sonucu oluşan ağırlık kaybı, elektrokimyasal

çözünme neticesinde meydana gelen ağırlık kaybından daha fazla olmaktadır (Şekil 3c). Dördüncüsünde ise, yüzeyde oluşan magnezyum hidrür, MgH_2 , tabakanın suda oldukça reaktif olması ve parçalanarak Mg^{+2} ile H_2 bileşenlerine ayrılması ile ilişkilendirilmektedir (Şekil 3d) [19]-[23].



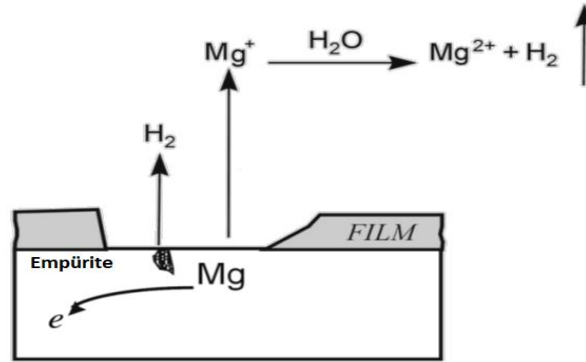
Şekil 2. Negatif fark etkisinin şematik gösterimi [18].





Şekil 3. a; Kısmi koruyucu yüzey film, b; Mg^+ , c; Yapı içerisinde ayrılan partikül ve d; MgH_2 modelleri [19].

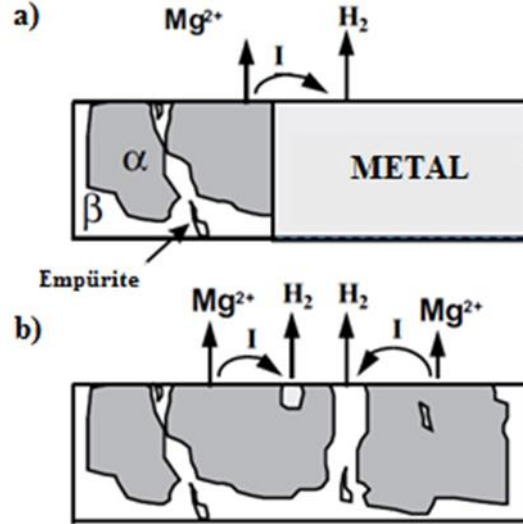
Korozyon dayanımı ile doğrudan ilişkili olan negatif fark etkisi için önerilen bu mekanizmalar magnezyum ile aynı davranışı sergileyen alaşımları içinde geçerlidir. Genellikle zayıf korozyon dirençli alaşımlarda güçlü bir negatif fark etkisi gözlenmektedir. Bunlar haricinde öne sürülen ve Şekil 4'te gösterilen diğer bir mekanizmada ise uygulanan potansiyel ya da akım yoğunluğunun artmasıyla yüzeyde koruyucu tabaka bulunmayan alanın arttığı, bu kısımlarda Mg^+ ve H_2 oluşumu ile korozyon teşekkülünün gerçekleştiğidir. Potansiyel veya akım yoğunluğunun negatif olması halinde tabakanın zarar görmediği, dolayısıyla, anodik çözünmenin çok küçük düzeylerde gerçekleştiği saptanmıştır. Diğer taraftan metal yüzeyindeki koruyucu tabakada hidrojen oluşumu devam etmektedir. Fakat potansiyelin oyuklanma potansiyelinden küçük olması hidrojen oluşumunu yavaşlatmaktadır. Potansiyelin oyuklanma potansiyel değerine ulaşması ile birlikte koruyucu tabaka parçalanmaya başlamakta ve film olmayan bölgelerde hidrojen oluşumu ve çözünme kolaylaşmaktadır. Potansiyelin artması ile koruyucu tabaka olmayan bölgeler büyümekte ve anodik çözünme hızı artmaktadır [14], [24].



Şekil 4. Elektrokimyasal korozyon ve metal yüzeyinde meydana gelen NFE [14].

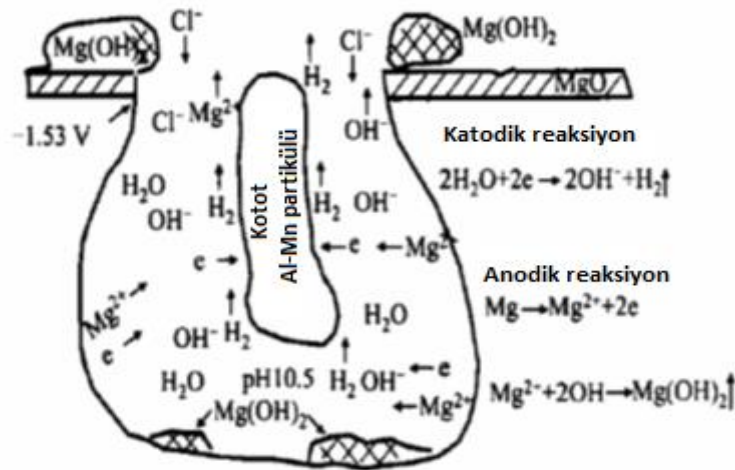
B. MAGNEZYUMDA MEYDANA GELEN KOROZYON TÜRLERİ

Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon davranışı bileşim, empüriteler, ikincil fazlar, galvanik çiftler, sıcaklık, yüzey işlemleri, mikro yapı, gerilme ve çevresel koşullar gibi birçok faktör tarafından etkilenmektedir. Yüksek elektronegatif potansiyelden dolayı magnezyum galvanik korozyona uğrar. Anot/katod arasında yetersiz mesafe, büyük potansiyel fark, fazla katot/anot alanı oranı ve elektrolitteki yüksek iletkenlik galvanik korozyon hızının artmasına yol açar. Potansiyel farkın minimize edilmesi ve devre direncinin maksimuma çıkarılması ile bu korozyon hızı düşürülebilir. Ayrıca tasarımda katodik polarizasyon eğiliminin artmasına neden olan metaller tercih edilerek galvanik korozyon oluşumu en aza indirgenebilir. Matris içerisinde yer alan düşük hidrojen fazla voltajına sahip Fe, Ni ve Cu gibi empüriteler veya ikincil fazlar şiddetli mikrogalvanik korozyona sebep olur. Al, Zn, Cd ve Sn gibi metaller ise aktif korozyon potansiyeline ve yüksek hidrojen fazla voltajına sahip olup daha az korozyon teşekkülüne yol açmaktadır [15], [25]-[27]. Şekil 5'te makro ve mikro galvanik korozyon mekanizmaları görülmektedir.



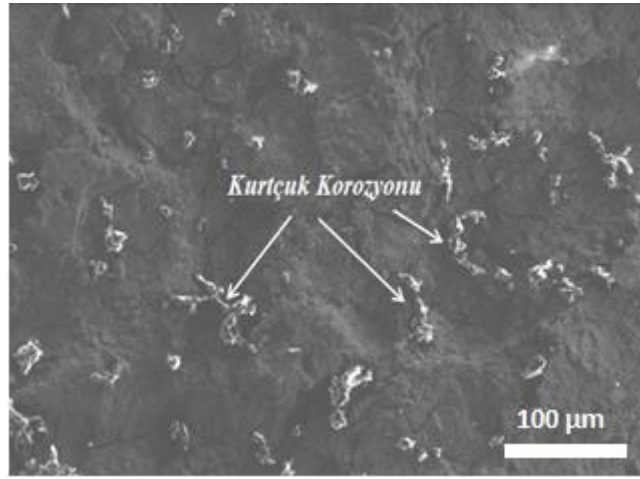
Şekil 5. Galvanik korozyon mekanizmaları a) Makro galvanik korozyon ve b) Mikro galvanik korozyon [14].

Ortamdaki Cl⁻ ve SO₄²⁻ gibi agresif iyonların pasif film tabakasındaki süreksizliklere nüfus etmesi ve bu bölgelerdeki artan konsantrasyonları magnezyum yüzeyinde çukurcuk (pitting) korozyonu oluşumuna neden olmaktadır. Bu korozyon türünün klorür yoğunluğu ağırlığının 2·10⁻³–2·10⁻²M NaCl değerlerinde gözlemlendiği belirtilmiştir. Genellikle çukurcuk korozyonunun koruyucu tabaka altındaki ikincil fazlara komşu hatalarda başladığı ve intermetaliklerin katot, matris fazın ise anot olarak hareket etmesi sonucu korozyon hızının buralarda arttığı tespit edilmiştir. Örneğin normal atmosfer koşullarında yüzeyinde magnezyum oksit, MgO, oluşan AM60 magnezyum alaşımı NaCl çözeltisine maruz bırakıldığında Cl⁻ iyonları Al-Mn partiküllerinin sınırında yer alan Mg-α bölgelerine adsorbe olmaktadır. Pasif filmin bozunma potansiyeli korozyon potansiyeline ulaşması ile birlikte anodik karakter sergileyen matris çözünmekte ve intermetaliklerin çevresinde çukurcuklar teşekkül etmeye başlamaktadır. Şekil 6'da çukurcuk korozyonu mekanizması görülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda magnezyum bazlı malzemelerin klorlu çözeltilere maruz kalmaları durumunda çukurcuk korozyonu şeklinde hasara uğradıkları ifade edilmektedir. Ayrıca çukurcuk korozyonu türü hakkında yapılan araştırmalarda katı fazda yapılan sinterlemelerde proses sıcaklığı ve mikro yapıdaki porozitelerin çukurcuk morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [28]-[33]. Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerde çukurcuk korozyonu ile birlikte kurtçuk (filiform) korozyonu da gözlenmektedir. Bu korozyon türü çukurcukların teşekküllü sonrası oyuklardan dışarı doğru uzanan dar ve yarı silindirik iplikçikler şeklinde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6. AM60 magnezyum alaşımında teşekkül eden çukurcuk korozyonu mekanizması [25].

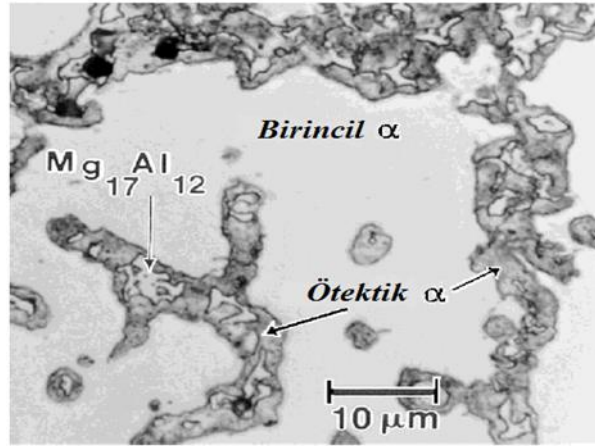
Kurtçuk korozyonunun iplikçiğin uç kısmındaki gaz oluşumu ile başlayarak yayıldığı ve arka kısmının ise hemen pasifleştiği tespit edilmiştir. Çukurcuk korozyonuna göre daha düşük klorür konsantrasyonlarında meydana gelmektedir. Literatürde magnezyum esaslı malzemelerin NaCl çözeltisi içerisinde çukurcuk korozyonu ile birlikte kurtçuk korozyonuna da maruz kaldığı gözlenmiştir [31-33, 34-35]. Şekil 7'de magnezyum matrisli kompozit malzemede oluşan kurtçuk korozyonu görülmektedir. Korozif ortamlarda magnezyum esaslı malzemelere uygulanan yükler sonucu gerilmeli korozyon çatlakları meydana gelmektedir. Bu korozyon tipi ile meydana gelen kırılma taneler arası (intergranular) ve tane boyunca (transgranular) olmak üzere iki gruba ayrılır. Taneler arası gerilmeli korozyon çatlakları tane sınırında yer alan sürekli bir intermetalik faz, β , tarafından kaynaklanırken tane boyunca gerilmeli korozyon çatlakları ise matristeki hidrojenin etkileşimi sonucu tezahür etmektedir. Magnezyuma alüminyum veya çinko ilavesi gerilmeli korozyon çatlaklarını artırır. Bu elementleri ihtiva eden alaşım serileri ise hava veya tuzlu çözeltilerde gerilmeli korozyon çatlaklarına karşı oldukça duyarlı hale gelmektedir. 25°C'de %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde saf magnezyum ve AZ91D, AM50, AS21 alaşımları ile yapılan çalışmalarda düşük katışık içeriği ve intermetalik fazlar nedeni ile gerilmeli korozyon çatlaklarının yeterli düzeyde iyileştiği ve artan test sıcaklıklarına karşın korozyon hızının yavaşladığı saptanmıştır [36-38].



Şekil 7. Magnezyum matrisli kompozitlerde meydana gelen kurtçuk korozyon türü [31].

C.MAGNEZYUMUN KOROZYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Genellikle yapısal uygulamalarda tercih edilmeyen saf magnezyumun düşük mekanik özellikleri ve zayıf korozyon dayanımını iyileştirmek amacıyla alüminyum, çinko, mangan, kalsiyum ve nadir toprak elementleri gibi katışık öğeleri sıklıkla kullanılmıştır. Alüminyum ile alaşımlamalarda korozyon dayanımının arttığı ancak meydana gelen intermetalik, β -Mg₁₇Al₁₂, fazdan dolayı sünekliğin ciddi oranda düştüğü saptanmıştır. β fazın korozyon dayanımı üzerinde iki önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Matris malzemesi yüksek elektronegatif potansiyeli nedeni ile daha fazla hasara uğrar ve intermetalik faz ile arasında teşekkül eden mikro galvanik çiftler korozyon hızını artırır. Diğer taraftan β fazının korozyon dayanımı daha yüksek ve katodik tepkime oluşturma eğilimi daha fazladır. Dolayısıyla matris faz içerisinde düşük korozyon hızı sebebi ile bir bariyer görevi görerek korozyon oluşumunu engelleyebilir. Şekil 8'de AZ91D alaşımın tipik mikro yapısı verilmiştir. Çinko ilavelerinde meydana gelen ikincil fazlar magnezyumun yüksek sıcaklıklarda korozyon hızının artmasına neden olurken düşük çinko içeriklerinde bu etki azalmaktadır. Bakır matris fazda oluşturduğu bakırca zengin intermetalikler ile malzemenin korozyon dayanımını iyileştirir. Mangan yapı içerisindeki empüritelerin etkisini en aza indirgemesinin yanı sıra özellikle AZ alaşım serilerinde korozyon mukavemetini geliştirir. Kalsiyum, berilyum ve nadir toprak elementlerinin korozyon dayanımı üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir [39-40]. Şekil 9'da empürite ve alaşım elementlerinin korozyon davranışı üzerindeki etkisi gösterilmektedir.



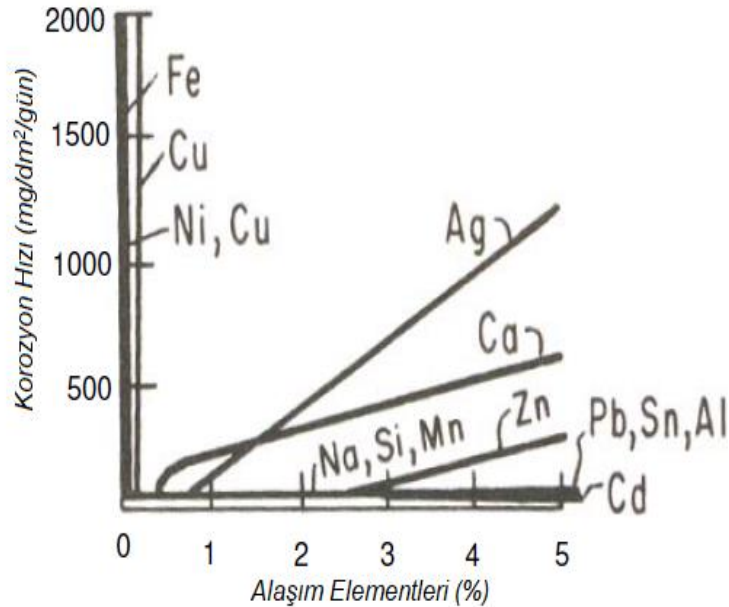
Şekil 8. AZ91D alaşımın tipik mikro yapısı [24].

Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon davranışı üzerinde önemli tesire sahip ikincil fazların korozyon potansiyel değerleri Tablo 4'te verilmiştir. AZ alaşım serilerinde Fe ana alaşım elementi ile reaksiyona girerek Al_3Fe intermetalığı oluşturur. Bu bileşik matris fazın tane sınırlarında süreksizlikler meydana getirerek etkin bir katot gibi hareket eder. Matris faz içerisinde hacimsel orana ($f=V_{\beta}/V_{\alpha}$) bağlı olarak alaşımın korozyon direncini etkileyen β fazı büyük anot/katot alan oranlarında galvanik bir katot gibi davranarak malzemenin korozyon dayanımını düşürürken küçük oranlarda korozyon mukavemetini geliştirmektedir. $AlMn$, $Mg_{17}Al_{12}$ 'den daha korozif iken $FeAl$ en zararlı katodik fazlardan biridir. Mg_2Pb fazı çukurcuk korozyonu oluşumuna, $Mg_{24}Y_5$ intermetalığı ise korozyon hızının artmasına yol açar. $Mg_{12}Nd$ bileşiği yapı içerisinde katot olarak hareket eder. Mg_2Si intermetalığın korozyon davranışı üzerinde bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için korozyon mukavemetleri istenilen düzeyde olmayan magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon dayanımı saf suda önemli oranda sıcaklığa bağlı iken kuru veya nemli ortamlarda sıcaklık ile nispeten daha az değişim göstermektedir. Saf magnezyumun $100^{\circ}C$ sıcaklıktaki korozyon hızının saf suda 16 mm/yıl olduğu saptanmıştır. AZ61 magnezyum alaşımının korozyon hızının aynı şartlarda $500 \text{ }\mu\text{m/yıl}$ 'dan $25 \text{ }\mu\text{m/yıl}$ 'a gerilediği gözlenmiştir [25], [41]. Magnezyum esaslı malzemelerin korozyon hızı sıcaklıkla lineer olarak artmasına rağmen alüminyum içeren alaşımların $437^{\circ}C$ ötektik sıcaklıkta farklı bir davranış sergilediği saptanmıştır. Malzemenin kimyasal özellikleri ve matristeki fazların hacimsel oranından kaynaklanan bu durum esnasında β intermetalik bileşiği eriyerek küreselleşmekte ve mikro yapının daha homojenize olmasını sağlayarak korozyon direncini artırmaktadır.

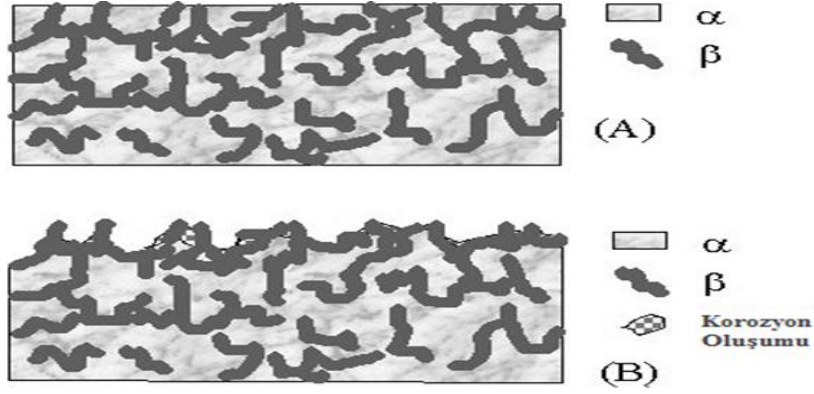
Tablo 4. Mg ve yaygın magnezyum ikincil fazlarının 2 saat sonrasında pH değeri 10,5 olan %5 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyeli değerleri [24].

Metal	E_{corr}, V_{SCE}
Mg	-1.65
Mg_2Si	-1.65
Al_6Mn	-1.52
Al_4Mn	-1.45
Al_8Mn_5	-1.25
$Mg_{17}Al_{12} (\beta)$	-1.20
$Al_8Mn_5(Fe)$	-1.20
Beta-Mn	-1.17
Al_4MM	-1.15
$Al_6Mn(Fe)$	-1.10
$Al_6(MnFe)$	-1.00
$Al_3Fe(Mn)$	-0.95
Al_3Fe	-0.74

β fazının dağılımı ve miktarı gibi tane boyutu, gözeneklik ve kompozisyonunda korozyon dayanımı üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Örneğin optimize edilmiş tane boyutu ve sınırı zararlı ikincil fazların oluşumunu kısıtlayarak korozyon mukavemetini iyileştirir. Yüksek soğuma hızları ile tane boyutu küçültülerek daha düzgün dağılıma sahip mikro yapılar elde edilebilir. Yarı katı döküm teknolojisi ile üretilmiş AZ91D alaşımın korozyon hızı basınçlı dökümle imal edilmişe kıyasla %35 daha düşük olduğu tespit edilmiştir. AZ91D ile yapılan farklı korozyon çalışmalarında iç bölgelerdeki korozyon hızının yüzeydekine nazaran ortalama 10 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Yüzeydeki düşük korozyon hızı, küçük taneli α yapısı, düşük gözenek miktarı ve yüksek orandaki β fazına atfedilmiştir. α fazının küçük taneli olması gerek gözenek oluşumunu engellemekte gerekse de β intermetalik bileşiğin sürekli bir doku halini almasını sağlamaktadır. Yüzeyde teşekkül eden sürekli β fazı alaşımın korozyon mukavemetini artırmaktadır [42]-[44]. Şekil 10'da magnezyum esaslı malzemenin yüzey kompozisyonundaki değişimlerinin korozyon davranışı üzerindeki etkisi görülmektedir. Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon dayanımı çevresel koşullarda bağıl nem, karbondioksit konsantrasyonu, ortam sıcaklığı ve klor iyonlarının varlığına bağlı olarak değişmektedir. Bu dört faktörden bağıl nem yüksek oranlarda malzeme yüzeyinde elektrolit tabaka kalınlığının artmasına yol açarak korozyon dayanımının düşmesine neden olur. %10 bağıl nem içeren ortamlarda 1.5 yıl sonra dahi korozyonun oluşmadığı, %30 olması halinde yüzeyde az miktarda korozyonun gözlemlendiği, %80 seviyelerinde ise korozyon teşekkülünün belirginleştiği ve tüm yüzeyin %30'unu kapladığı saptanmıştır. %93 ve üzeri bağıl nem ihtiva eden çevrelerde metal yüzeyinde $Mg(OH)_2$ tabaka meydana gelmektedir. Fakat uygun atmosfer koşullarında yüzeyde oluşan korozyonun hidroksit veya güçlü hidrat içerdiğine inanılır. AZ91, AM20 ve AM50 alaşım serileri ile yapılan deneylerde klorün neden olduğu atmosferik korozyonun uygun karbondioksit konsantrasyonu tarafından engellendiği tespit edilmiştir. CO_2 yokluğunda korozyon oluşumu lokal, varlığında ise üniform olmaktadır. 350 ppm'den düşük konsantrasyonlarda korozyon hızı üç kat artmaktadır. Karbondioksitin korozyon dayanımını iyileştirmesindeki temel etken yüzeyde karbonat ihtiva eden ince bir koruyucu tabaka oluşturmasıdır. Karbonatça zengin bölgeler yalıtkan olmalarından dolayı bir bariyer gibi davranarak malzemenin korozyon hızını düşürmektedir. Koruyucu tabaka morfolojisi artan CO_2 konsantrasyonu ile değişiklik sergilemektedir. Sıcaklık artıkça magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon dayanımı zayıflar. Pasif film tabakasında hasara yol açan klor iyonları ise korozyon hızının artmasına neden olur [45]-[48].



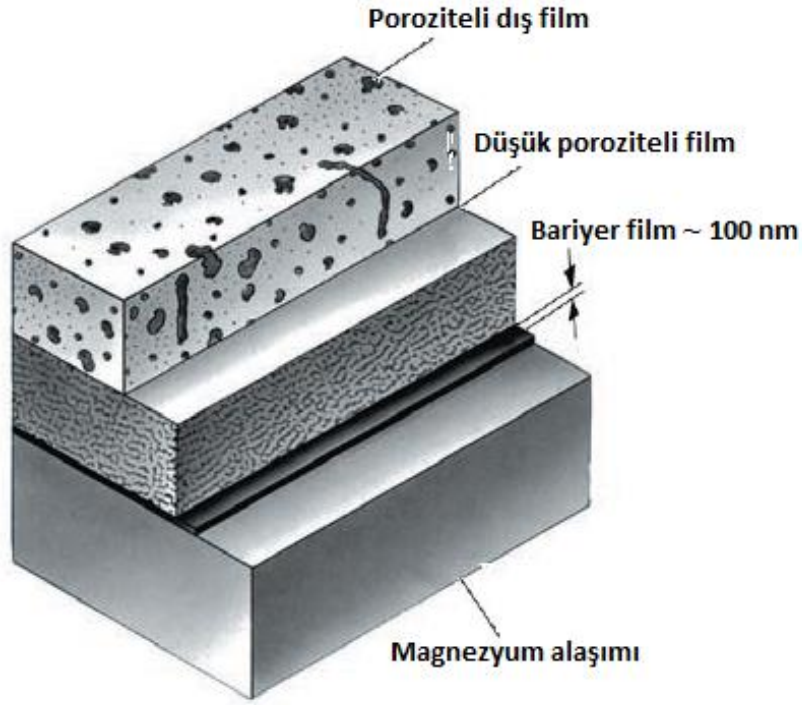
Şekil 9. Empürite ve alaşım elementlerinin korozyon hızı üzerindeki etkisi [46].



Şekil 10. Yüzey kompozisyonundaki değişimlerin korozyon davranışı üzerindeki etkisi a) İlk ve b) Son yüzey [24].

III. MAGNEZYUMUN KOROZYONA KARŞI KORUNMASI

Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon dayanımı yüksek saflıkta yeni alaşım serileri geliştirme, homojen mikroyapı oluşturma ve yüksek korozyon mukavemetli intermetalikler kullanma gibi farklı metotlar ile iyileştirilebilir. Ayrıca bu malzemelerin korozyon direnci yüzey işlemlerinden doğrudan etkilenmektedir. Yüzey temizleme, taşlama ve kaplama olarak adlandırılan bu işlemler korozyon dayanımını önemli ölçüde artırabilir. Zımparalama, alkalın temizleme, asitle dağlama gibi temizleme işlemleri ile korozyona oldukça dayanıklı yüzeyler elde edilebilir. Taşlama ile pürüzsüz, metalik kalıntılardan arındırılmış, ince taneli ve düşük tane yönelimine sahip yüzeyler meydana getirilerek korozyon direnci iyileştirilebilir. Kaplama işlemleri ile malzemenin dış ortam ile teması önlenerek korozyona sebep olan etkenler asgari düzeye indirgenebilir. Endüstride kullanılan birçok farklı kaplama tekniği bulunmaktadır. Bu yöntemlerden elektrokimyasal kaplama ile malzemenin iletkenliği, aşınma mukavemeti ve korozyon direnci geliştirilmektedir. Elektro (electroplating) ve elektriksiz (electroless plating) kaplama olarak ikiye ayrılan elektrokimyasal kaplamada belli özelliklerdeki bir metal istenilen alana uygulanarak işlem gerçekleştirilmektedir. Elektrolitteki metal tuzu malzeme yüzeyinde metal forma indirgenmektedir. Redüksiyon için gerekli elektronlar ya bir dış kaynaktan ya çözültideki kimyasal indirgeyiciden yada altlık malzemesinden elde edilir. Genellikle spor araçların iç kısmında yer alan parçaların dekoratif amaçlı kaplanmasında tercih edilmektedir. Magnezyumun korozyon mukavemetini geliştirmenin yanı sıra boyama esaslı özelliklerini iyileştirmek içinde uygulanan dönüşüm kaplamalarında altlık metal oksitleri, kromatları, fosfatları veya yüzeye kimyasal olarak bağlanan diğer bileşiklerden meydana gelen bir tabaka teşkil edilerek malzeme yüzeyinin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak işlem görmesi sağlanmaktadır. Kromat, fosfat - permanganat ve florozirkonat gibi türleri olan dönüşüm kaplama yöntemlerinden kromatlama otomotiv uygulamalarında elektro kaplamadan önce tatbik edilmektedir. Ancak heksavalent kromun kanserojen olması hasebiyle kullanımları kısıtlıdır. Bundan dolayı daha az zarar içeren fosfat – permanganat ve florozirkonat kaplama teknikleri kullanılmaktadır. Krom esaslı dönüşüm kaplamalarına alternatif olarak geliştirilen hidrür kaplama tekniğinde katot olarak davranan magnezyum substrat, alkali metal hidroksit, amonyum tuzları veya benzeri alkali metaller ilave edilerek hazırlanan bir alkalın solüsyonda elektrokimyasal işleme tabi tutulmaktadır. Magnezyum yüzeyinde kalın ve kararlı bir tabaka meydana getirilerek boya tutulabilirliğinin ve pasifleştirme eğiliminin geliştirilmesi amacıyla uygulanan anodizasyon işleminde ise malzeme/kaplama ara yüzeyinde ince bir tabaka ile bu yapıyı izleyen hücresel formdaki diğer bir katman elde edilmektedir. Magnezyum esaslı malzemelere Dow 17, ANOMAG, MAGOXID ve Keronite gibi uygulanan farklı anodizasyon metotları bulunmaktadır. Bunlardan otomotiv endüstrisinde kullanılan MAGOXID, yoğurma ve basınçlı döküm yöntemi ile imal edilenlere, Keronite ise kaporta panellerine ön işlem olarak uygulanmaktadır. Şekil 11'de MAGOXID kaplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Düşük sıcaklık metotları tercih edilerek kimyasal buhar biriktirme yöntemi magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelere tatbik edilir iken fiziksel buhar biriktirme ile yüzey daha yüksek korozyon dayanımına sahip farklı malzemeler ile kaplanabilmektedir [49]-[54].



Şekil 11. MAGOXID kaplamanın şematik olarak gösterimi (kalınlık ~ 25 µm) [25].

IV. SONUÇ

Düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, kolay geri kazanım ve mükemmel sönümlenme kapasitesi gibi karakteristikleri ile modern hafif araçlar için en dikkat çekici yapısal malzemeler olarak ön plana çıkan magnezyum ve magnezyum esaslı malzemeler otomotiv ve havacılık gibi ulaşım dalları için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Özellikle düşük yoğunluğun kritik bir parametre olduğu otomotiv uygulamalarında kullanımları her geçen gün artmaktadır. Fakat düşük korozyon dayanımları gerek otomotiv sektöründe gerekse de endüstride demir, çelik ve alüminyuma göre daha az tercih edilmesine neden olmaktadır. Magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin zayıf korozyon direnci yeni alaşım elementleri, ince taneli mikroyapı, yüksek korozyon dayanımlı intermetalik bileşikler ve yüzey işleme teknikleri ile geliştirilebilir. Bu yöntemlerden yeni alaşım elementleri ve yüksek korozyon dayanımlı intermetalikler kullanma ve ince taneli homojen mikroyapılar oluşturma ile hem düşük korozyon direnci hem de akma mukavemeti, çekme dayanımı, elastik modül ve süneklik gibi mekanik özelliklerde iyileştirilebilir. Yüzey işleme metodlarından temizleme, taşlama ve kaplama ile korozyon mukavemetleri önemli oranda artırılabilir. Bilhassa kaplama yöntemleri ile malzemenin dış ortamla teması en aza indirgenerek korozyon oluşumu için yeterli koruma sağlanabilir. Bu tekniklerden basit geometrik yüzeyler için elektro, homojen katmanlı yapılar meydana getirmek için akımlı, yeterli korozyon ve aşınma direnci sağlamak amacıyla kombine edilmiş tabakalar için dönüşüm ve ticari açıdan en yaygın ve geniş kullanım yelpazesine uygulanabilen anodizasyon yöntemleri ile korozyon dayanımları arzulanan düzeylere getirilebilir. Ayrıca çevresel açıdan daha güvenilir olan modifiye edilmiş yüzeyler veya sol-jel gibi organik kaplamalar ile korozyon mukavemetleri artırılabilir. Düzgün, üniform, gözeneksiz ve güçlü matris/kaplama arayüzey bağına sahip kaplamalar ile yüksek korozyon dirençli yapılar elde edilebilir. Dolayısıyla magnezyum ve magnezyum esaslı malzemelerin korozyon dayanımları bu metodlar ile geliştirilerek otomotiv endüstrisindeki kullanımları artırılmalıdır. Böylece otomobil ağırlığında sağlanacak önemli hafifleme ile hem yakıt sarfiyatı hem de yanma sonucu açığa çıkan insan sağlığı ve çevre kalitesi açısından son derece tehlikeli egzoz emisyonları minimize edilebilir. Zira taşıt ağırlığında meydana gelen hafifleme yakıt verimliliğinde önemli bir iyileşme, toplam ağırlıkta küçük bir azalma ise karbondioksit üretiminde ciddi bir düşüş sağlamaktadır.

V. KAYNAKLAR

- [1] F. Kelen, “Motorlu taşıt emisyonlarının insan sağlığı ve çevre üzerine etkileri,” *Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 19, s. 1-2, ss. 80-87, 2014.
- [2] E. Aghion, B. Bronfin, D. Eliezer, “The role of the magnesium industry in protecting the environment,” *Journal of materials processing technology*, vol. 117, no. 3, pp. 381-385, 2001.
- [3] F. Kelen, “Magnezyum ve alaşımlarının otomotiv endüstrisindeki önemi ve uygulamaları,” *Journal of the Institute of Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 548-562, 2021.
- [4] H. Friedrich, S. Schumann, “Research for a “new age of magnesium” in the Automotive Industry,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 117, no. 3, pp. 276-281, 2001.
- [5] K. U. Kainer, F. Von Buch, “The current state of technology and potential for further development of magnesium applications,” in *Magnesium-Alloys and Technology*, K. U. Kainer, Ed., WILEY-VCH Verlag, 2003, pp. 1-22.
- [6] R. Fink, “Die-casting magnesium,” in *Magnesium-Alloys and Technology*, K. U. Kainer, Ed., WILEY-VCH Verlag, 2003, pp. 23-44.
- [7] A. A. Luo, “Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium,” in *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy*, Woodhead Publishing, Philadelphia, USA, 2013, pp. 66-316.
- [8] G. Song, D. H. StJohn, “Corrosion of magnesium alloys in commercial engine coolants,” *Materials and Corrosion*, vol. 56, no. 1, pp. 15-23, 2005.
- [9] M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L. G. Johansson, “Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion,” *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 92-193, 2017.
- [10] B. A. Shaw, “Corrosion resistance of magnesium alloys,” in *ASM handbook*, vol. 13A, 2003, pp. 692-696.
- [11] N. Winzer, A. Atrens, G. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K. U. Kainer, N. Hort, C. Blawert, “A critical review of the stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 659-693, 2005.
- [12] F. Cao, G. L. Song, A. Atrens, “Corrosion and passivation of magnesium alloys,” *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 835-845, 2016.
- [13] A. Froats, T. K. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, J. Hillis, “Corrosion of Magnesium and magnesium alloys,” *ASM Handbook*, vol. 13, pp. 740-754, 1987.
- [14] G. L. Song, A. Atrens, “Corrosion mechanisms of magnesium alloys,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 11-33, 1999.
- [15] W. A. Ferrando, “Review of Corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites,” *Journal of Materials Engineering*, vol. 11, no. 4, pp. 299-313, 1989.
- [16] A. Froats, T. K. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, J. Hillis, “Corrosion of magnesium and magnesium alloys,” *ASM Handbook*, vol. 13, 1987, pp. 740-754.

- [17] M. Liu, P. J. Uggowitzer, A. V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. L. Song, A. Atrens, "Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 3, pp. 602-619, 2009.
- [18] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, Y. Li, "The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl," *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 855–875, 1997.
- [19] M. Peron, J. Torgersen, F. Berto, "Mg and its alloys for biomedical applications: exploring corrosion and its interplay with mechanical failure," *Metals*, vol. 7, no. 7, pp. 252, 2017.
- [20] T. Zhang, Y. Li, F. Wang, "Roles of β phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 5, pp. 1249-1264, 2006.
- [21] G. G. Perrault, "Potentiostatic study of the magnesium electrode in aqueous solution," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 47-58, 1970.
- [22] G. O. Seçgin, "İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilmiş Az31 magnezyum alaşımının korozyon davranışının incelenmesi," Doktora Tezi, Böl. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İTÜ Üniv., İstanbul, Türkiye, 2012.
- [23] F. Kelen, "TiNi ile takviye edilmiş Mg/AZ91 matrisli kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu," Doktora Tezi, Böl. Makine Mühendisliği ABD, Atatürk Üniv., Erzurum, Türkiye, 2018.
- [24] G. Song, A. Atrens, "Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance," *Advanced engineering materials*, vol. 5, no. 12, pp. 837-858, 2003.
- [25] R. C. Zeng, J. Zhang, W. J. Huang, W. Dietzel, K. U. Kainer, C. Blawert, K. E. Wei, "Review of studies on corrosion of magnesium alloys," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 16, pp. 763-771, 2006.
- [26] F. Czerwinski, "Magnesium and its alloys," in *Magnesium Injection Molding*, 2008, Springer, USA, pp. 1-80.
- [27] K. W. Guo, "A review of magnesium/magnesium alloys corrosion and its protection," *Recent Patents on Corrosion Science*, vol. 2, pp. 13-21, 2010.
- [28] E. Ghali, W. Dietzel, K. U. Kainer, "General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 13, no 1, pp.7-23, 2004.
- [29] L. Wang, T. Shinohara, B. P. Zhang, "Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 496, pp. 500-507. 2010.
- [30] R. Lindström, L. G. Johansson, G. E. Thompson, P. Skeldon, J. E. Svensson, "Corrosion of magnesium in humid air," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 5, pp. 1141-1158, 2004.
- [31] F. Kelen, T. Aydoğmuş, M. Gavgalı, B. Dikici, "Toz metalürjisi yöntemi ile üretilmiş magnezyum matrisli kompozitlerin korozyon duyarlılıkları," *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, cilt. 8, sayı 3, ss. 914-920, 2018.
- [32] F. Kelen, T. Aydoğmuş, M. Gavgalı, "Tek eksenli sıcak presleme tekniği ile imal edilen magnezyum matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarının incelenmesi," *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, cilt. 11, sayı 4, ss. 999-1014, 2021.

- [33] F.Kelen, T. Aydoğmuş, M. Gavgalı, “AZ91 Magnezyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Korozyon Özelliklerinin Araştırılması,” *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, cilt. 9, sayı 4, ss. 1015-1029, 2021.
- [34] E. Ghali, “Performance and corrosion form of magnesium and its alloys,” in *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys, understanding, performance and testing*, 2010, Jogh Wiley & Sons., USA, pp. 321-480
- [35] E. Ghali, “Corrosion and protection of magnesium alloys,” *Materials Science Forum*, vol. 350, pp. 261-272, 2000.
- [36] P. Kurze, 2003. “Corrosion and corrosion protection of magnesium,” in *Magnesium-Alloys and Technology*, K. U. Kainer, Ed., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2003, pp. 218-225.
- [37] H. J. Martin, C. Walton, K. Bruce, A. Hicks, M. F. Horstemeyer, W. R. Whittington, P. T. Wang, “Corrosion-stress relaxation effects on tensile properties of an AZ61 magnesium alloy,” in *Magnesium Technology*, M. Alderman, V. M. Manuel, N. Hort, N. R. Neelameggham, Ed., The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), USA, 2014, pp. 351-356.
- [38] Y. B. Unigovski, L. Riber, E. M. Gutman, “Corrosion stress relaxation in pure magnesium and die-cast Mg alloys,” *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 17, no. 1, pp. 1-7, 2007.
- [39] M. C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens, “Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91,” *Corrosion Science*, vol. 50, no. 7, pp. 1939-1953, 2008.
- [40] C. E. C. Londono, 2014. “Cerium-based conversion coatings on magnesium alloys,” Ph.D. dissertation, Dept. Materials Science and Engineering, Missouri University of Science and Technology, USA, 2014.
- [40] Q. Tan, A. Atrens, N. Mo, M. X. Zhang, “Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review,” *Corrosion science*, vol. 112, pp. 734-759, 2016.
- [41] G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo, “About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy,” *Corrosion Science*, vol. 47, no. 9, pp. 2173-2184, 2005.
- [42] F. Czerwinski, “Factors affecting the oxidation nature of magnesium alloys,” *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 56, no. 5, pp. 29-31, 2004.
- [43] J. Hillis, “Corrosion,” in *Magnesium Technology*, H. E. Friedrich, B. L. Mordike, Ed., Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2006, pp. 469-498.
- [44] H. Hu, X. Nie, Y. Ma, “Corrosion and surface treatment of magnesium alloys,” in *Magnesium Alloys-Properties in Solid and Liquid States*, F. Czerwinski, Ed., InTech, 2014, pp. 67-108.
- [45] A. Atrens, G. L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch, “Review of recent developments in the field of magnesium corrosion,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 17, no. 4, pp. 400-453, 2015.
- [46] G. L. Makar, J. L. Kruger, “Corrosion of magnesium,” *International Materials Reviews*, vol. 38, no. 3, pp. 138-153, 1993.
- [47] N. S. McIntyre, C. Chen, “Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions,” *Corrosion Science*, vol. 40, no. 10, pp. 1697-1709, 1998.

- [48] R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M. C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, P. Casajús, “Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments,” *Corrosion Science*, vol. 55, pp. 351-362, 2012.
- [49] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, E. Matykina, M. Mohedano, M. C. Merino, A. Rivas, A. Maroto, “Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91,” *Corrosion Science*, vol. 97, pp. 38-48, 2015.
- [50] J. E. Gray, B. Luan, “Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 336, pp. 88-113, 2002.
- [51] P. Gregg, “Plating of magnesium – new developments,” presented at 6th Int. *Magnesium, Proceedings of 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications, 2004*, Germany, 2004.
- [52] I. Nakatsugawa, “Surface modification technology for magnesium products,” in: International Magnesium Association, 1996, pp. 24.
- [53] I. Nakatsugawa, “Cathodic protective coating on magnesium or its alloys and method of producing the same,” U.S. Patent 6,117,298, Sep.12 2000.
- [54] M. R. Islam, M. A. Al Mamun, M. A. Hossain, “Improving corrosion resistance in magnesium and its alloys,” *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 165-143, 2021.