İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ ALAŞIMLARININ ÇİNKOSUZLAŞMA KOROZYONUNA ALUMİNYUM, NİKEL VE KALAY ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atalay YAZAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ ALAŞIMLARININ ÇİNKOSUZLAŞMA KOROZYONUNA ALUMİNYUM, KALAY VE NİKEL ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atalay YAZAN
(506111203)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M.Ercan AÇMA

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111203 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Atalay YAZAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"PİRİNÇ ALAŞIMLARININ ÇİNKOSUZLAŞMA KOROZYONUNA ALUMİNYUM, KALAY VE NİKEL ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde basarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. M.Ercan AÇMA** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. İ. Servet TİMUR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **13 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **14 Ocak 2014**

ÖNSÖZ

Öncelikle beni öğrencisi olarak kabul eden ve yüksek lisans tez çalışmamın danışmanlığını üstlenen ve benden hiçbir yardımı esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr M.Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Tez çalışmamın önemli bir ayağı olan korozyon deneyleri için labaratuvarlar imkanlarını bizimle paylaşan Prof.Dr. Servet TİMUR'a teşekkürü borç bilirim.
Çalışmalarım için gerekli hammaddeleri temin eden ve dökümlerde bana yardımcı olan Metalurji Mühendisi Sayın Murat GİRAY'a ve Orijinal Metal A.Ş çalışanlarına teşekkür ederim.
Analizler ve karakterizasyon çalışmalarımda bana yardımcı olan Kimyager Gerçek KARAVELİOĞLU, Yük.Kimyager Hakan MORCALI, Teknisyen Talat ALPAK ve tez çalışmam ile ilgili tecrübelerini ve bilgilerini benimle paylaşan Yük.Metalurji Mühendisi Kübra YUMAKLIGİL ve Araş.Gör. Faiz MUHAFFEL'e çok teşekkür ederim.
Bu süreç boyunca sıkıntılı günlerimde desteklerini eksik etmeyen, güzel günlerimizde de mutluluklarımızı paylaştığımız tüm arkadaşlarıma hayatları boyunca başarılar dilerim.
Son olarak hayatım boyunca desteklerini hep hissettiğim ve benim için ellerinden gelen hiçbir imkanı esirgemeyen annem Ayşe YAZAN, babam M.Şeref YAZAN ve biricik kardeşim T.Kutay YAZAN'a sonsuz sevgilerimi sunarım.

Aralık 2013

Atalay YAZAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2.PİRİNÇ ALAŞIMLARI **5**
2.1 Pirincin Tanımı ve Genel Özellikleri 5
2.2 Pirinç Alaşımlarının Tarihçesi 7
2.3 Kimyasal ve Fiziksel Yapılarına Göre Pirinç Alaşımları 9
2.3.1 Alfa pirinçler 10
2.3.1.1 Sarı alfa pirinçleri 10
2.3.1.2 Kızıl pirinçler 12
2.3.2 Alfa-beta pirinçleri (dubleks pirinçler) 12
2.3.2.1 Bahriye pirinci (admiralty brass) 13
2.3.2.2 Otomat pirinci (yüksek işlenebilirlikli pirinç) 13
2.3.2.3 Dövmelik pirinçler 13
2.3.2.4 Mangan tuncu 13
2.3.2.5 Mimari tunç 14
2.3.3 Karma pirinçler (yüksek mukavemetli pirinçler) 14
3.KOROZYON **15**
3.1 Korozyunu Tanımı 15
3.2 Korozyonun Tarihçesi 15
3.3 Korozyon Mekanizması 16
3.4 Korozyon Çeşitleri 17
3.4.1 Uniform korozyon 17
3.4.2 Oyuklanma(pitting) korozyonu 18
3.4.3 Seçici(selektif) korozyon 19
3.4.4 Galvanik korozyon 20
3.4.5 Erozyon korozyonu 24
3.4.6 Gerilmeli korozyon çatlaması (mevsim çatlağı/season cracking) 26
3.4.7 Aralık korozyonu 28
3.5 Pirinç Alaşımlarının Korozyon Durumu 29
3.6 Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri 30
3.6.1 Analitik yöntemler 30
3.6.2 Kütle kaybı yöntemi 30
3.6.3 Elektrokimyasal yöntemler 31
3.6.3.1 Tafel ekstrapolayonu yöntemi 31

3.6.3.2 Lineer polarizasyon yöntemi 32
3.6.3.3 Alternatif empedans yöntemi 32
3.7 Korozyondan Korunma Yöntemleri 33
3.7.1 Elektrokimyasal yöntemler 33
3.7.2 Kimyasal yöntemler 33
3.7.3 Yüzey kaplama yöntemi..... 34
4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR 35
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Numune Hazırlanması 39
5.2 Korozyon Çalışmaları 45
5.2.1 Kalay içeren numuneler ile yapılan çalışmalar 46
5.2.2 Nikel içeren numuneler ile yapılan çalışmalar 51
5.2.3 Aluminyum içeren numuneler ile yapılan çalışmalar.. 54
5.3 Karakterizasyon Çalışmaları. 58
5.3.1 Çinkosuzlaşma faktörünün hesaplanması 59
5.3.2 SEM çalışmaları 60
5.3.3 EDS çalışmaları 62
6.GENEL SONUÇLAR ..... .67
7.GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME ..... .71
KAYNAKLAR..... .75
ÖZGEÇMİŞ……..... ..... .79

KISALTMALAR

Ecorr	**:** Korozyon Potansiyeli
Icorr	**:** Korozyon Akımı- Korozyon Hızı
Rp	**:** Polarizasyon Direnci
Z	**:** Çinkosuzlaşma Faktörü
βa	**:** Anodik Tafel Sabiti
βc	**:** Katodik Tafel Sabiti
Ω	**:** Ohm
µA	**:** Mikroamper
mA	**:** Miliamper
SCE	**:** Doymuş Kalomel Elektrot
V	**:** Volt
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	**:** Enerji Dağılımı Spektrometre
AAS	**:**Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
F	**:**Faraday Sabiti
Δ m	**:** Kütle Kaybı
Δ t	**:** Zaman Aralığı
M	**:** Metalin Mol Kütlesi
n	**:** Yükseltgenme Sırasında Verdiği Elektron Sayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Galvanik çiftler. 22
Çizelge 3.2 : Deniz suyunda çalışan sistemlerde kullanılan bakır kondenser boruların erozyon korozyonuna dayanımları 26
Çizelge 5.1 : Numuneler için yapılan şarj miktarları 40
Çizelge 5.2 : Beşinci bölümde örnek çizelge 41
Çizelge 5.3 : Deney için kullanılan numunelere ait kimyasal analiz 59
Çizelge 6.1: Numunelere ait toplu deney sonuçları 71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Bakırın genel özellikleri 1
Şekil 1.2: Çinkosuzlaşma sonucu pirince ait optic mikroskop görüntüsü 2
Şekil 1.3: Çinkosuzlaşma sonucu kullanılamaz hale gelen bazı parçalar..... 3
Şekil 2.1: Pirinç alaşımlarının genel özellikleri..... 4
Şekil 2.2: Cu-Zn ikili denge diyagramı 5
Şekil 2.3: Usturlap 7
Şekil 2.4: Alfa pirincinin mikroyapı görüntüsü ve kristal kafes yapısı 9
Şekil 2.5: Kartuş pirinicine ait mikroyapı görüntüsü 10
Şekil 2.6:MS 60 tipi pirinç alaşımına ait mikroyapı görüntüsü..... 12
Şekil 3.1 : Korozyon reaksiyonunun oluşumu..... 17
Şekil 3.2: Uniform korozyon mekanizması..... 18
Şekil 3.3: Bakır boruda meydana gelen oyuklanma korozyonu 19
Şekil 3.4: Bir valf gövdesinde meydana gelen çinkosuzlaşma korozyonu..... 20
Şekil 3.5: Bazı metallerin deniz suyu içindeki galvanik serileri 21
Şekil 3.6: Galvanik korozyon ve alınan önlem..... 22
Şekil 3.7: Galvanik korozyona uğramış bir borunun kesiti 23
Şekil 3.8: Erozyon korozyon durumları 24
Şekil 3.9: Erozyon korozyonuna maruz kalan sistemler 25
Şekil 3.10 : Mevsim çatlamasına uğramış alfa pirince ait mikro yapı görüntüsü..... 27
Şekil 3.11: Mevsim çatlamasına uğramış bir pirinç kovan..... 28
Şekil 3.12: Aralık korozyonuna uğramış parçalar 28
Şekil 3.13: Örnek tafel eğrisi 32
Şekil 5.1: Portatif bir indüksiyon fırını..... 39
Şekil 5.2: Pirinç numuneye uygulanan freze işlemi 42
Şekil 5.3: Freze sonrası numuneye ait görüntü..... 42
Şekil 5.4: Kesme makinesi 43
Şekil 5.5: Numuneye ait önden ve yandan görünümler..... 43
Şekil 5.6: Manyetik karıştırıcı 44
Şekil 5.7: Potasiyostat sistemi 44
Şekil 5.8: Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu 43
Şekil 5.9: MS 58 %1,21 Sn içeren numuneye ait tafel eğrisi 46
Şekil 5.10:MS 58 %2,42 Sn içeren numuneye ait tafel eğrisi 47
Şekil 5.11:MS 58 %3,65 Sn içeren numuneye ait tafel eğrisi 48
Şekil 5.12:MS 58 %4,07 Sn içeren numuneye ait tafel eğrisi 49
Şekil 5.13:MS 58 %5,23 Sn içeren numuneye ait tafel eğrisi 50
Şekil 5.14:MS 58 %1 Ni içeren numuneye ait tafel eğrisi 51
Şekil 5.15:MS 58 %2,15 Ni içeren numuneye ait tafel eğrisi 52
Şekil 5.16:MS 58 %5 Ni içeren numuneye ait tafel eğrisi 53
Şekil 5.17:MS 58 %6 Ni içeren numuneye ait tafel eğrisi 54
Şekil 5.18: MS 58 %1,29 Al içeren numuneye ait tafel eğrisi 55
Şekil 5.19:MS 58 %2,42 Al içeren numuneye ait tafel eğrisi 56

Şekil 5.20:MS 58 %3 Al içeren numuneye ait tafel eğrisi..... 57
Şekil 5.21: MS 58 %4.33 Al numunesine ait tafel eğrisi..... 58
Şekil 5.22: MS 58 %2,42Al alaşımına ait SEM görünütüleri (150X) (a) Korozyon durumunda (b) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra.....60
Şekil 5.23: MS 58 %2,42Al alaşımına ait SEM görüntüleri (1500X) (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra.....61
Şekil 5.24: MS 58 %3,65Al alaşımına ait SEM görüntüleri (1500X) (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra.....61
Şekil 5.25: MS 58 %3,65Al alaşımına ait SEM görüntüleri (1500X) (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra.....61
Şekil 5.26: MS 58 %5Ni alaşımına ait SEM görüntüleri (1500X) (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra.....62
Şekil 5.27: MS 58 %5Ni alaşımına ait SEM görüntüleri (1500X) (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra..... 62
Şekil 5.28: %2,42Al Korozyon durumunda EDS analizi..... 63
Şekil 5.29: %2,42Al Korozyon tabakasının temizlenmesi sonrası EDS analizi.....63
Şekil 5.30: %3,65Sn Korozyon durumunda EDS analizi.....63
Şekil 5.31: %3,65Sn Korozyon tabakasının temizlenmesi sonrası EDS analizi..... 64
Şekil 5.32: %5Ni Korozyon durumunda EDS analizi..... 65
Şekil 5.33: %5Ni Korozyon tabakasının temizlenmesi sonrası EDS analizi..... 65
Şekil 6.1: Korozyon hızı % Sn ilavesi ilişkisi..... 67
Şekil 6.2: Polarizasyon direnci ile % Sn ilavesi ilişkisi..... 67
Şekil 6.3: Çinkosuzlaşma faktörü ile % Sn ilavesi ilişkisi..... 67
Şekil 6.4: Korozyon hızı % Al ilavesi ilişkisi..... 67
Şekil 6.5: Polarizasyon direnci ile % Al ilavesi ilişkisi..... 68
Şekil 6.6: Çinkosuzlaşma faktörü ile % Al ilavesi ilişkisi..... 68
Şekil 6.7: Korozyon hızı % Ni ilavesi ilişkisi..... 69
Şekil 6.8: Polarizasyon direnci ile % Ni ilavesi ilişkisi 69
Şekil 6.9: Çinkosuzlaşma faktörü ile % Ni ilavesi ilişkisi 70

PİRİNÇ ALAŞIMLARININ ÇİNKOSUZLAŞMA KOROZYONUNA ALUMİNYUM, KALAY VE NİKEL ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ

ÖZET

Bakır çinko alaşımı olan pirinç M.Ö 500'lü yıllarda Çin'de üretilmiş ve kullanılmıştır. M.Ö 300 ve 200'lü yıllarda ise Orta Asya'da pirinç alaşımlarının kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde halen birçok alanda kullanılmakta olan pirinç alaşımları üstün işlenme özelliği, iyi ısı ve elektrik iletkenliği, korozyon dayanımı ve çekici rengiyle günlük hayatımızda da birçok yerde karşımıza çıkmaktadır. Pirinç alaşımlarının korozyona karşı dayanımı iyi olmasına rağmen, sulu ortamlarda görülen bir çeşit seçici korozyon türü olan ve çinkonun selektif olarak çözünerek alaşım yapısından uzaklaşması ile meydana gelen çinkozsuzlaşma korozyonu pirinç alaşımları için sorun teşkil etmektedir.

Bugüne kadar çinkosuzlaşma korozyonunu önlemek adına çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler; farklı alaşım elementi ilavesi, ısıl işlem uygulamak, inhibitor ilavesi ve yüzey işlemi uygulamak gibi tekniklerden ileri gelmektedir. Fakat bu yöntemler içinde kitlesel üretime uygunluğu ve maliyetinin diğer yöntemlere nazaran daha düşük olması sebebiyle alaşım elementi ilavesi en yaygın ve en etkili yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Alaşım elementi ilave edilerek çinkosuzlaşmayı durdurma üzerine yapılan çalışmalar alaşım içindeki çinko miktarına bağlı olarak büyük değişiklikler göstermiştir. Alfa yapıdaki pirinçlerin, dubleks yapıdaki ve beta yapısındaki pirinçlere göre daha az çinko içermeleri bu türü çinkosuzlaşma korozyonuna daha dayanıklı hale getirmektedir. Fakat bu alaşımların işlenebilirlikleri sınırlıdır ve sıcak işleme uygun yapıda değillerdir. İşlenebilirliği kurşun ilavesi ile arttırılan ve sıcak şekillendirme prosesine uygun olan dubleks yapıdaki pirinç alaşımları bataryalar, sıhhi tesisat sistemleri, kondanser borular gibi sulu ortamlarda çalışan sistemlerde kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada dubleks yapıdaki pirinç alaşımlarında çinkosuzlaşma davranışına alüminyum, kalay ve nikel alaşım elementlerinin etkileri incelenmiştir. Pirinç alaşımlarına farklı yüzdelerde ilave edilerek bileşimin etkisi araştırılmıştır. Deneyler 3,5%NaCl ortamında yapılmış -0,4, +0,2 V potansiyel aralıklarında tafel eğrileri elde edilerek korozyon davranışları incelenmiştir. Deney sonunda solüsyon atomik absorbsiyon spektrometresinde analiz edilerek çözeltiye geçen bakır ve çinko miktarları saptanmış ve çinkosuzlaşma faktörü hesaplanmıştır. En iyi korozyon direnci gösteren alaşım türleri SEM ve EDS analizleri ile kıyaslanmışlardır.

Çalışmanın sonucuna göre Sn ilavesi %3'e kadar çinkosuzlaşmayı önlemede etkili olmuştur. Bu değerden sonraki ilaveler çinkosuzlaşma hızını arttırmıştır. Alüminyum ilavesinin çinkosuzlaşma üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Nikel ilavesi ise çinkosuzlaşmayı önlemede başarılı olmuştur. Artan nikel ilavesi ile çinkosuzlaşma hızının ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır.

THE EFFECT OF ALUMINIUM, TIN AND NICKEL ADDITIONAL ELEMENTS ON DEZINCIFICATION CORROSION OF BRASS ALLOYS

SUMMARY

Brass is a copper zinc alloy and it was found and produced during BC 500 in China. In the BC 300 and BC 200 brass is known to used in Central Asia. Brass has been made for almost as many centuries as copper but has only in the last millennium been appreciated as an engineering alloy.

Initially, bronze was easier to make using native copper and tin and was ideal for the manufacture of utensils. Predynastic Egyptians knew copper very well and in hieroglyphs copper was represented by the ankh symbol, also used to denote eternal life, an early appreciation of the lifetime cost-effectiveness of copper and its alloys. While tin was readily available for the manufacture of bronze, brass was little used except where its golden colour was required. The Greeks knew brass as 'oreichalcos', a brilliant and white copper.

Because of outstanding processing capability, good thermal and electrical conductivity,corrosion resistance and attaractive color. Nowadays, brass material are still used in many areas such as batteries, condenser pipes, coins, music instruments, bullets, propellers.

Brasses are widely used as constructional material in marine environment due to their anticorrosive, antifouling and mechanical properties. Despite their resistance of corrosion, dezincification behaviour is problem for brasses and it occurs in brass materials under aqueus systems and it exists with dissolution of zinc.

Brass components are also widely used in drinking water distribution systems as valves, faucets and other fixtures. They can be corroded by "dezincification," which is the selective leaching of zinc from the alloy. Dezincification in potable water systems has important practical consequences that include clogged water lines, premature system failure and leaks, and release of contaminants such as lead.

An in-depth literature review revealed that conventional wisdom about dezincification was no longer adequate in explaining failures observed in modern water systems. Little research has been conducted since the landmark work of Turner et al. nearly half a century ago. The potential role of chloramines, phosphate inhibitors, and modern understanding of water chemistry need evaluation. The role of physical factors including stirring, heating and galvanic connections are also potentially influential.

A mechanistic study of zinc solubility and corrosion of copper: zinc couples provided insight to factors that might mitigate and exacerbate zinc leaching from brass. Zinc solubility and corrosion was reduced by higher pH and bicarbonate, but was enhanced by higher chloride. Hardness ions including Mg^{+2} and Ca^{+2} had little effect.

Alloys with higher zinc content had a greater propensity for dezincification corrosion. Stirring and galvanic connections caused brass to leach more metals and have higher weight loss. Heating may contribute to corrosion scale accumulation.

A comprehensive examination of dezincification as a function of water chemistry used numerous techniques that include measurement of galvanic currents, metal leaching, and weight loss. In general, as would be predicted based on results of the study of solubility and corrosion of pure zinc, chloride emerged as an aggressive ion whereas bicarbonate was beneficial to brass corrosion. Hardness had little impact, and phosphates, silicates and Zn+2 inhibitors had a significant short-term benefit but little long-term benefit.

Some various methods have been used for preventing dezincification corrosion. Some of these methods are ; addition of diffrent alloying elements, addition of inhibitor to corrosive medium, heat treatment and surface treatment to protect dezincification.

Heat treatment has not been used commonly until 1950's because of financial reasons. Method of heat treatment is expensive way for protection of brasses. On the other hand adding inhibitor to corrosive medium provides limited using area.

In these methods addition of diffrent alloying elements is the most convenient one for churnig out and it also the most economic one for protection.

The investigations on dezincification corrosion by adding alloying elements have shown major changes depends on amount of zinc content. Because of their less zinc content the type of alpha brasses are more resistant than dublex type and beta type brasses. However, the malleability of these elements are limited and may not be suitable for hot processing. In order to get machinability lead adds to dublex type brasses and it provides perfect machinability and it makes alloy suitable for hot processing.

Brass materials which used in aqueus medium produced with extrusion methods. Thus, dublex type brasses are prefered as a material for these conditions but this kind of material shows low dezincification resistance. They need extra process or extra additives to become resistant to dezincification corrosion. Previous studies 0.04%As was used as a additional element for preventing corrosion. Arsenic provides perfect dezincification resistance. However, arsenic is a toxic element and it is dangerous for health.

Hereby, our aim was to investigate alternative additional elements for preventing dezincification and also understand the effect of aluminium, tin and nickel on dezincification behaviours of dublex type of brasses.

In this study, the effect of aluminum, tin and nickel have been investigated as a additional elements under 3,5%NaCl medium. Experiments were performed under pH:5,5 medium and room temprature. Different percentage of these alloys were used to determine corrosion rate and dezincification behaviour. Each type of brasses were prepared between with %1-%5 additional alloys. For electrochemical studies, samples of $1cm^2$ area were sectioned and mounted in a cold setting epoxy after soldering a conductive wire to the back side of the samples. The specimens were polished mechanically using emery paper downt to 4/0 grade, degreased with acetone, washed with distilled water and dried.

In order to examine corrosion characteristic a three electrode electrochemical cell was used with saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode and platin wire as counter electrode. Tafel curves were carried out using potentiostat interfaced to a personal computer using and analyzed using Gamry Echem Analyst Programme. Electrochemical measurement were performed by starting the potential scan -0,4V to +0,2 V with scan rate 1mV/s. End of the test tafel curves were extrapolated and Ecorr, Icorr value calculated using Origin pro 8 programme.

During the characterization studies atomic absorption spectrofotometer (AAS), scanning electron microscope (SEM) and X-ray energies (EDS) were used to determine the nature of corrosion products.

After corrosion tests, 100 ml sample from corrosive medium were taken to calculate dezincification factor (Z). Small aliquots of solution were periodically taken and analyzed using an atomic absorption technique. SEM and EDS analysis were used to compare three different samples which shows the best resistance to dezincification.

SEM and EDS analyses were performed to three samples with corrosion products and after removal of corrosion product. These tree samples are; MS 58 %3,65Sn, MS 58 %2,42 Al and MS 58 % 5,23 Ni . The corrosion products were removed by immersing the specimens in sulfuric acid and potassium dichromate solution (ISO/DIS 28407.3). The samples were washed several times with distilled water, degreased with acetone and dried.

SEM expreriments shows us unsolved lead phase and some small particles on the corrosive surface depents on lead. After removal of corrosion products SEM pictures nearly as good as original samples.

We understand the analysis of corrosion products after EDS experiments. Before removal of corrosion products Cl and O elements give peak depending on corrosive medium which include NaCl. After removal of corrosion products these peaks were dissappeared. So, intensity of these peak directly related with corrosion rate.

According to experimental studies, addition tin to brass until % 3,65 percentage to alloys showed a good sustainability to dezincification. Addition of Sn increased the resistance to dezincification by the formation of Sn containing passive film on the surface. However, increasing tin content from percentage of % 3,65 increases the corrosion rate depends on a intermetallic phases. Optimum condition obtained for 60Cu32Zn3,65Sn2Pb alloy. The effect of aluminum shows different results and the addition of aluminum to dublex brasses did not significantly effect the dezincification rate. Increasing amount of aluminum in alloy shows a smilar results. It provides general corrosion protection but not a prevent dezincification. Best results taken with MS % 2,42 Al sample. However, in general we failed to prevent dezincification with using Al element as good as tin and nickel.

The best results are taken from nickel samples. With increasing nickel content dezincification rate was decreased linearly. Nickel in alloys behaves like a copper and nickel containing passsive film also inhibits dezincificication rate. Brass alloys with nickel behaves like a alpha brasses which is resistance to dezincification.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Bakır kırmızımsı renkli, gümüşten sonra en iyi elektrik iletkenliğine ve gümüş ile altın arasında çok iyi ısıl iletkenliğe sahip kullanım alanı çok geniş bir metaldir. Periyodik tabloda 11.grup 4.periyotta yer alır ve atom numarası 29 olan bir geçiş metalidir [1,2].

Bakır doğada az miktarda nabit, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks cevherler halinde bulunmaktadır [3].

Bakırın metalik malzemeler arasındaki önemi başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır. Bunlar; Dünya'nın hemen hemen bütün bölgelerinde üretiminin yapılabilmesi, elektriği gümüşten sonra en iyi ileten ikinci metal olması ve endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar oluşturmasıdır. Şekil 1.1'de bakırın genel özellikleri şematik olarak gösterilmiştir [4].



Şekil 1.1 Bakırın genel özellikleri [5]

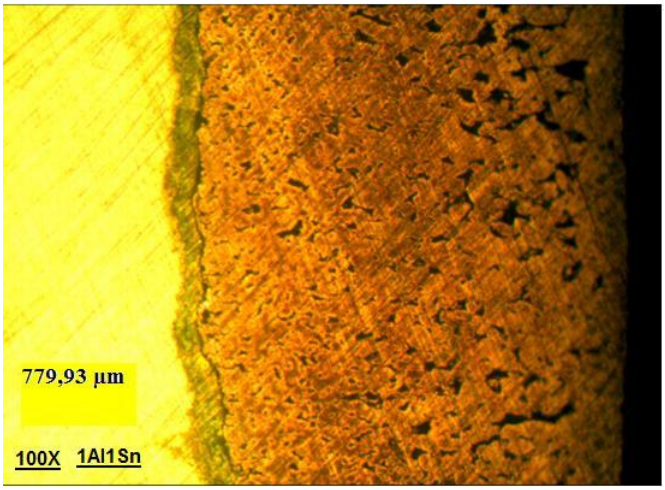
Bakır alaşımlarının en önemlilerinden olan pirinçler bakır ile çinkonun birbiri içinde ergitilmesi ile oluşturulmaktadırlar. Pirinç alaşımları günümüzde bozuk para

imalatında, süs eşyalarının yapımında, çeşitli müzik aletlerinde, askeri mühimmatlarda, sıhhi tesisat malzemelerinde, deniz taşıtlarının pervane ve uskurlarında vb. birçok alanda kullanılmaktadırlar [6].

Pirinç alaşımlarının kullanım alanlarını içerdiği çinko miktarı ve içerdiği alaşım elementine göre özelleştirmek gerekirse; normal pirinçlerden %10 Zn'li olanlar kaynak pirinci, %15 Zn'li olanlar kuyumculukta ve savurma döküm uygulamalarında, %20 Zn'li olanlar süs eşyalarının yapımında, %25 Zn'li olanlar dayanıklılık gerektiren büyük parçaların üretiminde, %30 Zn'li olanlar musluk ve lehim alaşımı yapımında, %33 Zn'li olanlar fişek kovanlarının üretiminde, %40 Zn'li olanlar bakır parçaların lehimlenmesinde ve özel pirinç alaşımlarının hazırlanmasında temel alaşım olarak kullanılır [7].

Pirinç alaşımlarının korozyona dayanımları iyi olmasına rağmen, bir çeşit seçici korozyon türü olan çinkozsuzlaşma korozyonu sulu ortamlarda kullanılan pirinçlerde görülmektedir [8].

Çinkosuzlaşma korozyonu, pirinç alaşımı içerisinde bulunan ve bakıra nazaran daha az soy özellikteki çinkonun sulu ortamlarda selektif olarak çözünerek alaşım yapısından uzaklaşması ve bakırın alaşımın yüzeyinde yalnız kalarak, metalin gözenekli bir hal alması ile meydana gelmektedir Şekil 1.2'de çinkozsuzlaşma korozyonuna uğramış dubleks yapıdaki bir pirinç alaşımına ait mikroyapı görüntüsü verilmiştir [9].



Şekil 1.2 Çinkosuzlaşma sonucu pirince ait optik mikroskop görüntüsü

Çinkosuzlaşmanın olduğu bölgelerde, çıplak gözle de görülebilen beyaz veya mavi/yeşil kalıntılar oluşmakta ve daha sonra bu bölgelerden sızıntılar meydana

gelmektedir. Şekil 1.3'de çinkozsuzlaşma korozyonu meydana gelen malzemelere ait görüntüler verilmiştir. Her korozyonu önlemenin yolu olduğu gibi çinkosuzlaşmayı da engellemenin yolları mevcuttur. Bazı alaşım elementlerinin ilavesi ile çinkozsuzlaşma korozyonunu frenlemek ve engellemek mümkündür [10].



Şekil 1.3 Çinkosuzlaşma sonucu kullanılamaz hale gelen bazı parçalar [24]

Çinkosuzlaşmayı engellemede kullanılan bazı yöntemler şu şekilde sıralanabilir; alaşım elementi ilavesi, korozyon ortamına inhibitor ilave edilmesi, alaşıma ısıl işlem uygulanması, alaşım yüzeyine yüzey işlem veya yüzey kaplaması uygulanması gibi teknikler çinkosuzlaşma korozyonunu önlemek adına kullanılabilir yöntemlerdir [11].

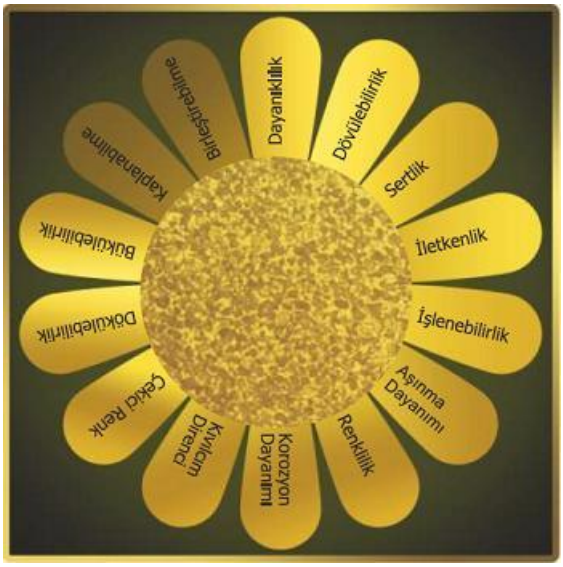
Bu yöntemler içerisinde kitlesel üretime uygunluk ve maliyet gibi faktörler ele alındığında en uygun olan yöntem alaşım elementi ilave etme yöntemidir [12].

Bu tez çalışmasında, pirinç alaşımlarından başlanılarak korozyon ve korozyon hızı ölçüm teknikleri hakkında bilgiler verilmiştir. Çalışmanın amacı ise piyasada arsenik elementi ile çinkosuzlaşma korozyonuna dayanımlı hale getirilmiş pirinç alaşımlarına arsenik elementinin insan sağlığına zararları göz önünde bulundurularak alternatif bir alaşım türü oluşturulmaya çalışılmıştır. Üç farklı alaşım elementi (Al, Ni, Sn) ile değişik yüzdelerde alaşımlandırılan dubleks yapıdaki pirinç alaşımlarının 3,5%NaCl ortamında korozyon hızları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Deney sonunda en iyi korozyon özelliği gösteren alaşımlar taramalı elektron mikroskobu ve EDS cihazı kullanılarak karakterize edilmiş ve çinkosuzlaşmaya karşı dirençleri karşılaştırılarak en iyi alaşım türü ve optimum bileşim yüzdesi saptanmaya çalışılmıştır.

2. PİRİNÇ ALAŞIMLARI

2.1 Pirincin Tanımı ve Genel Özellikleri

Bakırın çinko ile değişik oranlarda birleşerek yapmış olduğu alaşımlara pirinç alaşımı adı verilir. Pirinç malzemelere, rengi sarı olmasından dolayı ülkemizde ‘’sarı’’ da denilmektedir. Endüstriyel pirinçler bakır ve çinko dışında diğer alaşım elementlerini de içerirler. Pirinç alaşımlarının genel özellikleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Mukavemet ve korozyon dayanım özellikleri çok yüksek olan pirinçlerin, iç yapı ve mekanik özellikleri çinko miktarıyla doğru orantılıdır [13].

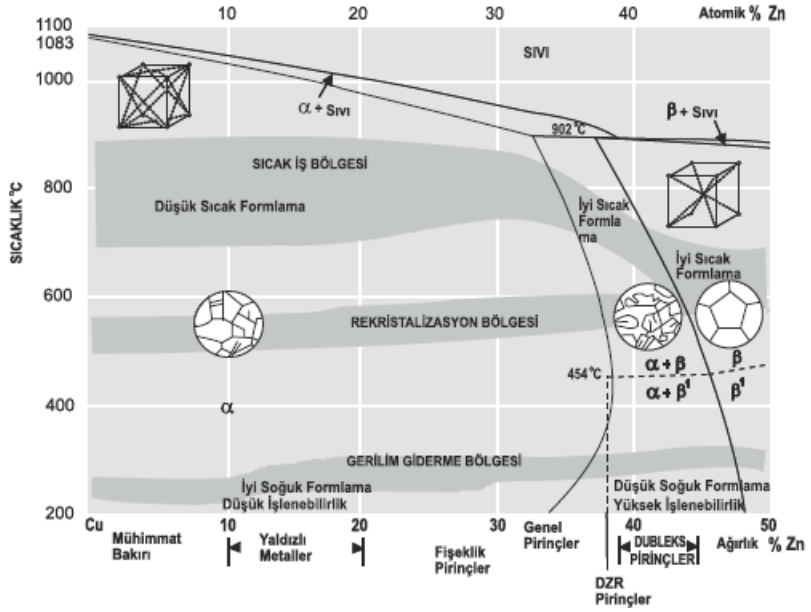


Şekil 2.1 Pirinç alaşımının genel özellikleri [14]

Pirinç alaşımı, bakır ve kalay alaşımı olan bronzdan daha yüksek tokluk değerine sahiptir. Bakıra % 10 Zn ilavesi ile bronz renginin, % 15 Zn ilavesi ile altın renginin, % 20-38 Zn ilavesi ise sarı rengin ortaya çıkması sağlanır. Alaşıma eklenen çinko miktarı % 45’i aştığında gümüşi bir beyaz renk elde edilmekte ve alaşım kırılgan bir yapı sergilemektedir. Pirinçte maksimum çekme mukavemeti % 55 bakır, maksimum süneklik ise % 70 bakır bileşiminde gözlenmektedir.

Şekil 2.2'de Cu-Zn ikili denge diyagramı verilmiştir. Diyagramdan görüldüğü gibi temelde alfa, beta ve gama olmak üzere üç tip faz mevcuttur. % 37'den az çinko içeren pirinç yüzey merkezli kübik (YMK) yapıdadır ve α katı çözeltisi olarak adlandırılmaktadır. α pirinci kolayca soğuk işleme tabi tutulabilir ve YMK yapıya sahip olması dolayısıyla talaşsız olarak imali mümkündür. En yüksek deformasyon % 28 Zn içeren pirinçte görülmektedir. Alaşımda çinko içeriğinin artması ile mukavemette artış sağlanmaktadır. Alfa fazı iyi mukavemet ve süneklik özelliklerini bir arada bulundurmaktadır.

Pirinç alaşımlarında % 32- 37 çinko aralığında yapıda bir miktar β fazı mevcuttur. Bu faz hacim merkezli kübik kristal (HMK) yapıdadır. Alaşım içerisinde CuZn bileşikleri vardır. % 37-46 çinko içeren alaşımlarda ise alfa ve beta fazları bir arada bulunmaktadır. β pirinci sıcak işlem kabiliyeti en yüksek olan pirinç türüdür. Alfa pirincine göre nispeten daha sert ve kırılgandır. 903^{o}C'de çinko çözünürlüğü % 32.5 iken, 456^{o}C 'de bu değer % 39 değerine yükselir. β fazı 454-468 ^{o}C sıcaklıkları arasında çinko bileşimine göre β′ fazına dönüşür. Bu dönüşüm sonucu yüksek sıcaklıkta β fazında HMK yapıda rastgele dağılan Cu ve Zn atomları düzene girmektedir. Cu atomları birim hücrenin köşelerine, Zn atomları ise hacim merkezine yerleşmektedir. β′ fazının sünekliği oda sıcaklığında düşüktür. Ancak bu faz 200-250^{o}C arasında işlenebilmektedir.



Şekil 2.2 Cu-Zn ikili faz diyagramı [15]

Pirinçte görülen diğer bir faz da gama (γ) fazıdır. Bu faz yapısında, alaşım % 45'ten fazla çinko içermektedir. γ pirinci bünyesinde sert Cu_2Zn_3 kristallerini barındırdığından ne sıcak ne de soğuk olarak işlenebilir. Endüstriyel kullanım alanı yoktur. Pirinçlerin birçok avantajları vardır. Bu avantajların en önemlilerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür [1, 16, 17].

- Üstün işlenme özelliği,
- İyi elektrik ve ısı iletkenliği,
- Özelliklerinde azalma olmadan tekrar kullanılma özelliği,
- Kolay kaynak olma,
- Kolay dövülebilirlik,
- Kıvılcım çıkarmama,
- Değişik şekil ve ebatlarda temin kolaylığı,
- Çekici renk özelliği,
- Aşınma dayanımı,
- 200^oC'nin altında özelliklerinde azalma olmaması,
- Güneş ışığı ile renk değiştirmemesi,
- Uygun maliyet,
- İyi mukavemet özellikleri,
- İyi korozyon dayanımı,

gibi özelliklerini sıralamak mümkündür [18].

2.2 Pirinç Alaşımlarının Tarihçesi

Bakır çinko alaşımı olan pirinç M.Ö 500'lü yıllarda Çin'de üretilmiş ve kullanılmıştır. M.Ö 300 ve 200'lü yıllarda ise Orta Asya'da pirinç alaşımlarının kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bu kullanımlar doğrudan doğruya alaşım olarak değil genellikle çinkoca zengin bakır cevherlerinden bakır metal üretimi sırasında oluşan doğal alaşımlar şeklinde olmuştur. Alaşım yapımına yönelik ilk dokümanlara yunan ve roma kaynaklarında rastlanılmaktadır. Bu kaynaklara göre zengin bir çinko oksit cevheri olan kalamin, bakır cevherleri ile birlikte ergitilerek M.Ö 100'lü yıllarda modern anlamda ilk pirinç alaşımları üretilmiştir. Kalamin pirinci denilen bu alaşımın üretiminde bir tür sementasyon prosesi kullanılmıştır. Bu proseste ergitilmiş sıvı bakır, dibinde smithsonit (kalamin) cevheri bulunan bir potaya dökülmüş

yaklaşık 1200^{o}C civarında olan sıcaklık sebebiyle cevherden buharlaşan çinko sıvı bakır içinde tutularak % 15-30 Zn içerikli saf pirinç alaşımları üretilebilmiştir.

Bu gelişmelerden kısa bir süre sonra Türkiye topraklarında hüküm süren Bizanslılar metal olarak pirinç alaşımı yapmayı başarmışlardır. Bu üretilen alaşımlar en çok çan ve para üretiminde kullanmışlardır. Pirinç paralar Bizans imparatorluğu sırasında Avrupa'da hükmeden Roma imparatorluğunun hâkimiyet bölgelerine yayılmıştır.

Çinko metalinin ilk üretildiği yer olan Hindistan'da ise pirinç üretimi M.Ö 100'lü yıllarda başlamıştır. Hintlilerin pirinç üretim şekli günümüzdekine çok benzeyen yani metalik bakır ve çinko ile yapılan üretim şeklidir. Hintlilerin kullandığı paçallama (speltering, harmanlanma) yöntemi ile alaşımdaki çinko miktarı ayarlanabildiğinden Hint pirincinin özellikleri Bizans ve Roma usulü pirince göre daha üstün olmuştur [24].

Endüstriyel metalik çinko üretimi Hindistan'ın Rajasthan bölgesinde bulunan Zawar da başladığından ticari boyutta pirinç alaşımlarının üretimi de aynı yıllarda bu yöre de başladığı kabul edilmektedir. Bu olayın ispatı, yaklaşık 1600 yıllarında Lahor da yapılan ve astronomik ölçümler yapmaya yarayan usturlaptır. Şekil 2.3'de bu usturlap şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Usturlap [24]

Bu yıllarda yeni dünyadan (Amerika'dan) altın ve gümüş ulaşmadığı için o yıllarda pirinç kuyumculuk sektöründe değerli metal ve kiliselerde inşaat malzemesi ve çan olarak kullanılmıştır. Avrupa'da pirinç üretimi özellikle Almanya ve Belçika'da 15. ve 16.yy'larda önemli gelişme göstermiştir. Örneğin; Almanya'nın Aechen yöresinde 1559 senesinde yılda 13 bin ton pirinç alaşımın üretildiği belirtilmiştir. Aynı yıllarda

bulunan belgelerde batı Afrika'ya önemli miktarda pirinç eşyanın gemi ile götürüldüğü kaydedilmiştir. Bu da pirincin uluslar arası ticari bir ürün olduğunu kanıtlamaktadır.

Çin ve Hindistan'dan çinko ingotları gemi yoluyla Avrupa'ya 16.yy'dan itibaren gelmeye başladığından bu yıllarda Avrupa da üretilen pirinç alaşımları hem çinko metali kullanılarak hem de çinko cevheri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İngiltere de toplu pirinç alaşımı üretimi ilk kez 1568'de Tintern Abbey 'de başlamış ve 1689 bu şirket Mines Royal Company ile birleşerek üretimine devam etmiştir. 18.yy' dan sonrada Bristol, Swansea ve Birmingham da üretime devam edilmiştir.

Metalik çinkonun endüstriyel destilasyon yöntemi 1738 yılında William Champion tarafından bulunmasından sonra 1781 yılında James Emerson tarafından patentlenmiştir. Fakat sonrasında bu yol ile pirinç üretimi ekonomik sebeplerden dolayı ancak patentlenmesinden 70 yıl sonra başlayabilmiştir.

Endüstri devriminden önce pirincin uygulama sahaları sınırlı kalmıştır. 1697 yılında İngiltere de Esher ve Surrey tarafından ilk defa tel halinde pirinç üretilmiş ve bundan da tekstil sanayine yönelik iğneler üretilmiştir.

Amerika'da pirinç üretimi bağımsızlık hareketinden sonra başlamış ve ilk olarak askeri üniformalardaki düğmelerde kullanılmıştır. 1800'lü yıllarda Waterbury ve Connecticut bölgesinde geniş bir pirinç sanayi gelişmiş ve saatler, düğmeler ve lambalar üretilmiştir. Pirinç estetik özelliklerinden dolayı duvar saatleri, kol saatleri, kronometreler ve pusulalarda çok kullanılmıştır.

19.yy ortalarından sonra değişik pirinç alaşımı türleri geliştirilmiştir. Örneğin 1832'de Muntz Metal keşfedilmiş, 1846'da ise Fransa'da pirinç metalinden askeri mühimmat yapımı (fişek pirinci) geliştirilmiştir [19].

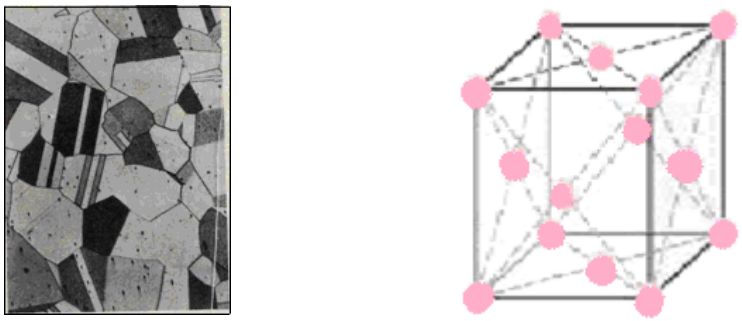
2.3 Kimyasal ve Fiziksel Yapılarına Göre Pirinç Alaşımları

Ticari amaçlarla kullanılan pirinçler yapılarına göre α veya α + β pirinçleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bileşimi % 39'dan az Zn içeren pirinçlerin yapısı yalnız ve yalnız α fazından oluşur. % 39 Zn dolayında çinkonun bakır içerisinde β fazı olarak adlandırılan HMK kristal yapılı ikinci bir katı eriyiği oluşur. β fazı, α fazına nazaran daha sert, daha güçlü fakat kırılgandır. Bu yüzden ağırlıkça % 39-47 Zn içeren bir kompozisyon aralığında β fazının oluşması ile birlikte pirinç alaşımında çekme

mukavemeti ve sertlik artar, çekme mukavemetini hızlıca bir maksimum noktaya yükseltir ancak süneklik azalır, uzamada dikkat çekici bir düşüş meydana gelir. Bu nedenle β pirinçleri yüksek çekme mukavemetinin gerekli olduğu uygulamalar için uygundurlar, fakat 450^{o}C altında oldukça kötü olan sünekliği nedeniyle sıcak işlenmek durumundadırlar. β pirinci sıcak işleme kabiliyeti en yüksek olan pirinç türüdür. Ağırlıkça % 47- 51 arasında Zn içeren bir kompozisyon olarak saf β fazı içeren pirinç en yüksek mukavemet değerine sahiptir. Yaklaşık % 50 Zn içeren pirincin yapısı, yüksek sıcaklıklardan birden soğutulduğunda birden % 100 β fazına dönüşebilir.

2.3.1 Alfa (α) pirinçleri

Alfa fazı bir YMK yapılı katı çözeltidir. Katılaşma sırasında beliren katlaşma olayından ötürü alfa pirinçlerin döküm yapıları, yalnızca α değil, aynı zamanda β$^{'}$ fazını da içerirler. Bunun kapsamı, soğuma hızı ile alaşım bileşiminin α veya α + β$^{'}$ sınırına ne kadar yakın olduğuna bağlıdır. Şekil 2.4'de alfa tipteki pirince ait mikroyapı görüntüsü ve kristal kafes yapısı gösterilmiştir. Daha sonra sıcak işlem uygulanırken bu β$^{'}$, α fazı içinde çözünür. Renkleri bileşime bağlı olarak sarıdan kızıla doğru değişiklik gösterir. Renklerinden kaynaklanan ayırımla α pirinçleri iki temel bölüme ayrılırlar. Bunlar sarı alfa pirinçleri ve kızıl pirinçlerdir [18].



Şekil 2.4 α- pirincinin mikro yapı görüntüsü ve kristal kafes yapısı [21]

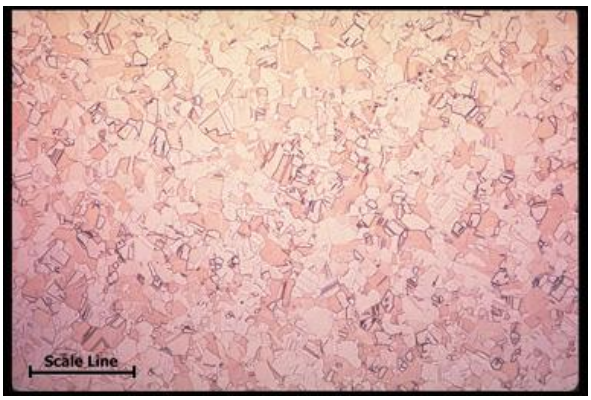
2.3.1.1 Sarı alfa piriçleri

Bu türdeki pirinç alaşımları % 20 ile % 36 arasında çinko içerirler. Süneklik ve dayanım özellikleri iyidir ve soğuk işlem uygulamalarına yatkındırlar. Soğuk haddeleme, çekme vb. işlemlerinden sonra sarı alfa pirinçler genellikle tavlanırlar.

Alfa pirinçler tavlama sıcaklıklarına çok duyarlıdırlar. Sıcaklık gereğinden biraz yüksek tutulursa tane büyümesinden kaynaklanan bir olgu belirir. Örneğin, 600^{o}C yerine 750^{o}C'de tavlanıp da preslenen bir alfa alaşımının yüzeyinde portakal kabuğu şeklinde bir görünüm belirir. Bu olay iyice irileşen tanelerin gözle görülebilir duruma gelmesinden başka bir olgu değildir. Soğuk işlenmiş sarı pirinçlerin tavlanmalarının bir nedeni de onlardaki gerilim çatlamalarını önlemektir. Gerilim çatlaması ya da gerilim yenimi çatlaması, soğuk işlemeden sonra yapı içinde kalmış olan iç gerilimlerin yol açtığı, özellikle amonyaklı ortamlarda görülen bir taneler arası çatlamadır. 150-300 ^{o}C arasında 30 – 60 dk. tavlama işlemi birçok durumda bu tehlikeyi önlemeye yeterlidir.

Sarı pirinçlerde bir de çinkosuzlaşma durumu söz konusudur. Bu durum, pirinçlerin deniz suyu ya da yüksek oksijen ve CO_2 içeren tatlı su ortamlarında beliren bir korozyon türüdür. Alaşım içerisinde çinko selektif olarak çözünür ve geriye çinko fazından yoksun zayıf bir bakır tabakası kalır. Bu durum pirince % 0.02 -0.1 oranlarında As, Sb ya da P katılarak engellenir. En çok kullanılan sarı alfa pirinç türleri aşağıda sıralı olarak anlatılmıştır.

Fişek pirinci (Cartridge brass); en çok bilinen alfa pirinci yapısında % 70 Cu ve % 30 Zn içeren Cartridge tipi pirinç alaşımıdır. Üstün işlenme özelliğinden dolayı kovan pirinci olarak da bilinir. Alaşımın Fe, As, Sb, Bi, Pb içermemesi ve çok saf olması gereklidir. Soğuk haddeleme sonrası tavlama tane yapısını iyileştirir ve mukavemeti arttırıcı etki gösterir [18]. Şekil 2.5'de MS 70 tipindeki bir pirinicin mikro yapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.5 C26000 (MS70) Cartridge (kartuş) tipi alfa pirincinin mikro yapısı (ölçek 125 mikron) [22]

Donanma metali; **b**u adla anılan pirinç, sarı pirinçlerin özel bir türüdür. Bileşiminde % 71 Cu, % 28Zn, % 1 Sn vardır. Kalay, mukavemeti ve yenim direncini arttırmak için katılır. Buharlı santrallerde ısı geçirgen borular için çok kullanılır. Alüminyum pirinci % 76 Cu, % 22 Zn, % 2 Al içerir ve yüzeyde oluşturduğu oksit filminden ötürü yenim direnci çok daha yüksektir.

2.3.1.2 Kızıl pirinçler

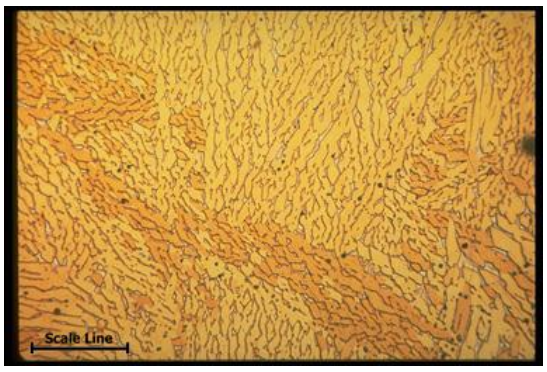
Bu pirinçler % 5- 20 arasında çinko içerirler. Gerilim çatlaması ve çinkosuzlaşma bu pirinçlerde görülmez. Elektrik işlerinde, kazan borularında vb. kullanılır. En yaygın olarak kullanılan kızıl pirinçler; kaplama pirinci (% 95 Cu - % 5 Zn) para, madalya, sigorta kapakları, amblem vb. ile altın kaplanacak eşyalar için kullanılmaktadır. Tecimsel Pirinç (% 90 Cu- % 10 Zn); **s**oğuk veya sıcak işlenebilir özelliklere sahiptir. Bayanların süslenme ve boya kutuları, ruj tüpleri, gemi eşyaları, dövmeler, perçin ve vidalar için kullanılır. Özellikle % 1.75 Pb içeren bileşimlisi vidalar için çok uygundur. Süs pirinci (% 80 Cu - % 20 Zn); **s**üs eşyası olabilecek her şeyde örneğin; madalya, termostat körükleri, müzik aletleri ve derin çekme gerektiren her uygulama için seçilirler.

2.3.2 Alfa – beta pirinçleri (dubleks pirinçler)

Bu pirinçler % 54 ile % 62 arasında bakır içerirler. Cu-Zn denge diyagramından bakılırsa, bu bileşimdeki alaşımların yapılarının α ve β' fazlarından oluştuğu görülür. Daha önce de değinildiği gibi β' fazı, oda sıcaklığında α fazından daha sert ve gevrektir. Bu nedenle α + β pirinçlerinin soğuk işlemleri α pirinçlerinden daha zordur. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında pirincin yapısında alfa fazı ile HMK yapıya sahip ve kolay işlenebilen β fazı oluşmaktadır. Bu nedenle α + β pirinçlerine plastik şekil verme işlemi yüksek sıcaklıkta uygulanmaktadır.

Temel sıcak işlem alaşımı % 60 Cu , % 40 Zn içeren Muntz metalidir. Muntz metalinde yapıdaki alfa ve beta fazlarının oranı soğuma hızına bağlı olarak değişmektedir. Hızlı soğuma durumunda alfa fazının çökelmesi engellenmekte ve beta fazı tane sınırlarına çökelmektedir. Muntz metalinde en iyi mekanik özellikler alaşımın beta fazına kadar ısıtılması ve daha sonra yavaş soğutulması ile elde edilmektedir. Alfa + beta pirinçlerine dövme, sıcak ekstrüzyon işlemleri uygulanmaktadır. Bu tür pirinçlerden civata, somun, conta, musluk vb. ürünler elde

edilmektedir. Şekil 2.6 ‘da MS 60 tipi 1.4%Pb içerikli bir alfa- beta pirincinin mikro yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6 MS 60(1,4%Pb içerikli) tipi pirinç alaşımına ait mikroyapı görüntüsü (Ölçek 125 mikron) [23]

Alfa – beta pirinç türleri içinde en çok kullanılan türler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

2.3.2.1Bahriye pirinci (admiralty brass)

% 60 Cu, % 39 Zn, % 1 Sn içermektedir. Dayanımı ve direnci arttırmak amacıyla Muntz metaline % 1 Sn katılmasıyla elde edilen alaşımdır. Bahriye pirinci özellikle deniz suyu korozyonuna karşı dirençlidir. Genellikle gemi milleri, piston kolları, vana kapakları, kaynak çubuğu, kondansör levhaları vb. uygulamalar için seçilir. Bahriye pirincinin bileşimine % 1.75 Pb katılırsa işlenebilirliği de oldukça artmaktadır.

2.3.2.2 Otomat pirinci (yüksek işlenebilirlikli pirinç)

Bütün pirinçler arasında en yüksek işlenebilirliğe sahip olan pirinçtir ve bileşimi % 61,5 Cu, % 35,5 Zn, % 3 Pb ‘den oluşmaktadır.

2.3.2.3 Dövmelik pirinçler

Tüm pirinçler arasında en yüksek sıcak işleme özelliği gösteren alaşım olduğundan sıcak dövme gerektiren uygulamalar için seçilir. Bileşimi % 60 Cu, % 39 Zn, % 2 Pb’dan oluşur.

2.3.2.4 Mangan tuncu

% 58,5 Cu, % 38 Zn, % 1,4 Fe, % 1 Sn ve % 0,1 Mn bileşiminde olan bu alaşım gerçekte bir tunç değil, pirinçtir. Yüksek dayanımlı pirinç olarak da bilinmektedir.

Yüksek dayanımı ve aşınma direncinden ötürü kullanılır. Debriyaj balatası, dövme parçalar, pompa milleri, vana kapakları ve çeşitli ekstrüzyon parçalar için kullanılır.

2.3.2.5 Mimari tunç

Mimari tunç da mangan tuncu gibi yapısı ve adı birbirine tutmayan alaşımlardan biridir. Bileşimi % 57 Cu, % 40 Zn ve % 3 Pb'dan oluşur. Dövülebilirlik ve mekanik işlenebilirlik özellikleri yüksektir. Adından da anlaşılacağı üzere; mimari ve benzeri alanlarda kullanılmaktadır. En çok kullanıldığı alanlar ise; kapılar, menteşeler, kilitler, çeşitli ızgaralar, merdiven korkulukları ve topuzlar ile dövme gerektiren parçalardır.

2.3.3 Karma pirinçler (yüksek mukavemetli pirinçler)

Pirincin mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla, bakıra çinkonun dışında nikel, mangan, demir, kalay ya da silisyum elementleri katılabilir. Özel pirinç adı verilen bu alaşımlarda ilave elementlerin toplam miktarı % 5 'i geçmez. Bu elementler, uzama özelliklerine fazla etki etmeksizin çekme mukavemetini arttırırlar. Birden çok element içeren bu tür alaşımlara yüksek mukavemetli pirinçler denilmektedir. Bir örneği mangan tuncunda görülen bu türün bir bölümünde kalay, diğerinde ise alüminyum daha çok katılır. Bunların özel uygulama alanları gemi uskurları dökümleridir. En önemli üstünlükleri ise dökümlerinin gözeneksiz olması ve dövme parçalara eşdeğer mekanik özellikleri olmasıdır. Bu alaşımlar dayanımın önemli olduğu her uygulama için kullanılabilirler [18].

3.KOROZYON

3.1 Korozyonun Tanımı

Korozyon, metalik malzemelerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyona girerek fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeleridir.

Doğa metallerin birçoğunu çeşitli mineraller halinde bünyesinde barındırmaktadır. Sülfürlü, oksitli, karbonatlı, sülfatlı ve de halojenürlü bileşikler halinde bulunan mineraller o metal için en düşük enerji seviyesindeki yapılardır. Dolayısıyla ham maddeden çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemler ile öğütülmüş metal veya metalik malzemeler, doğa tarafından en düşük enerji seviyesine yani ilk hallerine döndürülmeye çalışılır. Bu doğal döngü korozyon olaylarının temel sebebidir.

Halen günümüz uygarlığında kullanılan malzemelerin büyük çoğunluğu metal ve metal alaşımlarındandır. Dolayısıyla bu tür malzemelerin korozyonu her zaman gündemdedir. Hatta korozyonla meydana gelen kayıplar genel olarak bir ülkenin GSMH % 4-6'sına kadar ulaşabilir. Bu nedenle metalik malzemelerin korozyondan korunması sürekli ve devamlı yapılması gereken bir mücadele şeklindedir [24].

3.2 Korozyonun Tarihçesi

Korozyon, latince "corrodere" kökünden türetilmiştir. Plato'nun (M.Ö. 427-347) çalışmaları ilk yazılı korozyon tanımını içerir. Plato, pası, metalden ayrılan toprağımsı bir bileşen olarak tarif etmiştir. Ondan 2000 yıl sonra Georgius Agricola da mineroloji kitabında aynı fikri savunmuştur; pas, metalik demirin bir salgısıdır. Metalik demir bu problemden,bitüm ve zift gibi çeşitli kaplamalarla korunabilir diye düşünmüştür. Daha sonraki yıllarda korozyon süreci, ilk defa 1667 yılındaki bir Almanca Fransızca çeviride ortaya çıkar. 1836'da ise Sir Humprey Davy Fransızca'dan yaptığı bir çeviride metalik demirin deniz suyu içinde katodik korumasından bahseder. Hemen hemen aynı zamanda Michael Faraday kendi adıyla anılan elektrokimyasal etki ile akım üretimi formüllerini türetir [25].

3.3 Korozyon Mekanizması

Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere başlıca iki şekilde meydana gelmektedir.

a) Kimyasal korozyon; metal ve alaşımlarının ortamla veya gazlarla doğrudan reaksiyonudur(Kuru korozyon). En tipik örneği oksitlenme olayıdır. Oksitlenme özellikle yüksek sıcaklıklarda daha da etkilidir. Türbin kanadı, yüksek sıcaklıkta çalışan makinalar vb. makine elemanları kimyasal korozyona uğrarlar. Demirin en belirgin kimyasal korozyon örneği oksitleridir (Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO).

b) Elektrokimyasal korozyon; metal ve alaşımlarının sulu ortamlar içindeki korozyonudur. Elektrokimyasal korozyonun meydana gelebilmesi için elektrik akımının iletilebileceği bir elektrolit ortamının bulunması gereklidir. Elektrolit asit, baz ve tuzların sudaki çözeltileridir. Örneğin ; bir metal elektrot kendi tuzunun sulu çözeltisine daldırıldığında atomların son yörüngesindeki elektronlar serbest hale geçerek bunun sonucunda Eşitlik 3.1'de görülen yüklü metal iyonu meydana gelir. [26**].**

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \qquad \textbf{(3.1)}$$

Korozyon tepkimelerinin birçoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya dış akımların etkisiyle yürür. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu durumda korozyon hızı, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [27].

Korozyon hücresinde M metalin anot tepkimesinde korozyona uğraması Eşitlik 3.2'de gösterilmiştir.

$$M \longrightarrow Mn^+ + ne^- \qquad \textbf{(3.2)}$$

Asitli ortamlarda meydana gelen korozyonda, katot bölgeside yürüyen iki indirgenme reaksiyonu, H_2 gazı oluşması ve oksijenin indirgenmesidir. bu reaksiyonlar Eşitlik 3.3 ve 3.4'te gösterilmiştir.

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad \textbf{(3.3)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \textbf{(3.4)}$$

Nötr ve alkali ortamlarda ise katot tepkimesi su ve çözünmüş oksijenin indirgenme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar aşağıda Eşitlik 3.5 ve 3.6'da gösterilmiştir.

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2 \quad \textbf{(3.5)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \quad \textbf{(3.6)}$$

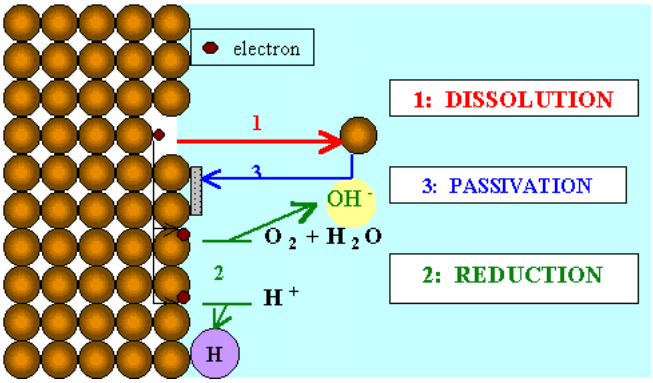
Ayrıca ortamdaki mevcut metal iyonunun indirgenmesi ise Eşitlik 3.7 ve 3.8'deki gibidir.

$$M^{n+} + ze^- \longrightarrow M^{(n-z)+} \quad \textbf{(3.7)}$$

Ve de metal çökmesi; $M^{n+} + ne^- \longrightarrow M$ **(3.8)**

reaksiyonlarıda oluşabilir [26].

Aşağıda Şekil 3.1'de korozyon reaksiyonu oluşum mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Korozyon reaksiyonunun oluşumu [28]

3.4 Korozyon Çeşitleri

3.4.1 Uniform korozyon

Homojen dağılımlı korozyon olarak da bilinen bu korozyon tipi malzemenin bütün yüzeyinde ilerleyen korozyon tipi olarak karakterize edilir. Tüm yüzeylerin uniform olarak korozyona maruz kalması söz konusudur. Bu tür korozyonun diğer korozyon çeşitlerine göre ölçümü ve tespiti daha kolaydır. Tuzlu su, toprak alkali ya da asit çözeltilerinde uniform korozyon tabakası ince olarak meydana gelir. Sülfür, NH_3, siyanür ve oksitleyici asitler içinde bakır ve alaşımlarının uniform korozyonu daha hızlı gerçekleşmektedir. Şekil 3.2'de uniform korozyon mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



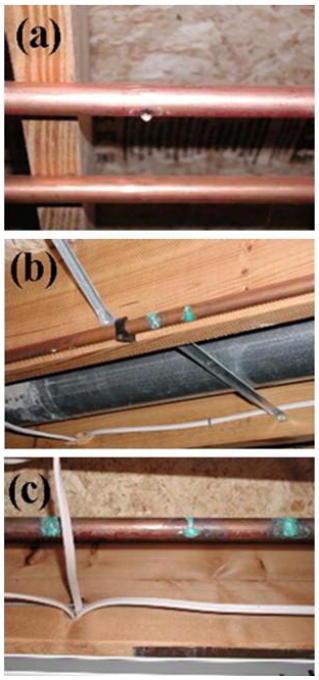
Şekil 3.2 Uniform korozyon mekanizması [30]

Homojen korozyon en yaygın olarak görülen korozyon tipidir. Bu tür korozyonda metal ve alaşım yüzeysel olarak aynı kalınlıkta bir aşınmaya uğrar. Yaklaşık olarak aşınma derinliği zamanla lineer olarak değiştiğinden yani korozyon hızı sabit olduğundan bu tür korozyon mekanizmasında uzun süreler için korozyon kaybı kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

Uniform korozyon metalik malzemelere en çok zarar veren korozyon türüdür. Bunun nedeni korozyon sırasında oluşan kimyasal yapının metal yüzeyinde birikmemesi yani bir koruyucu tabakanın oluşamamasıdır. Bu nedenle en hızlı aşınmayı gerçekleştiren bu korozyon tipinin yüzey kaplama, katodik koruma veya inhibitör ilavesi ile önlenmesi şarttır. Bu önlemler ile yüksek kayıplara neden olan homojen korozyon başarı ile engellenebilmektedir [33].

3.4.2 Oyuklanma (pitting) korozyonu

Özellikle halojen içeren ortamlarda görülen bir korozyon türüdür. Oyuklanma korozyonunda bakır ve bakır alaşımlarının üzerinde çukurcuklar halinde gelişen bu korozyon türü oldukça tehlikeli hasarlara yol açmaktadır. Şekil 3.3'de bakır boruda meydana gelen oyuklanma korozyonuna ait başlangıç durumunda ve ilerleyen dönemlerlerde meydana gelen durum şematik olarak verilmiştir.

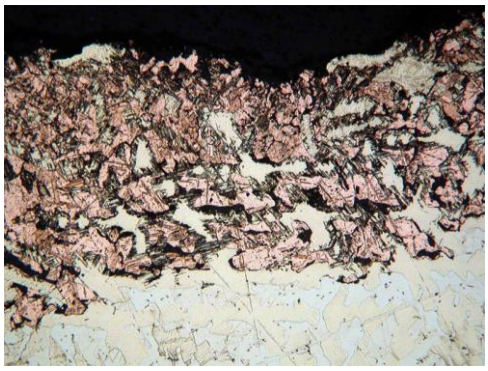


Şekil 3.3 Bakır boruda meydana gelen oyuklanma korozyonu **a)** Başlangıç **b-c)** İlerleyen dönemler [24]

Metal yüzeyinde oluşan çok sayıda çukurcuk karıncalanmaya benzer bir görünüş ortaya çıkarır. Çukurcukların çapı, derinliği ve sıklığı korozyon ortamının etkinliğine bağlıdır. Halojen içeren çözeltiler, atık sular, tuzlu su ve çamaşır suyu gibi kimyasal ağartıcılar çukurcuk korozyonu oluşumuna etki eden maddelerdir. Bu korozyon türünde hasardan meydana gelen metal kaybı az olmasına rağmen çukurcuklar hızla derinleşmekte ve kısa zamanda malzeme delinerek ya da parçalanarak kullanılamaz haline gelmektedir. Halojen içerikli kimyasal madde taşıyan borularda bu tür korozyona çok sık rastlanmaktadır [24].

3.4.3 Seçici (selektif) korozyon

Bu tür korozyonda alaşım içindeki bir metal veya faz öncelikle hasara uğramakta ve dolayısıyla korozyon seçici olarak meydana gelmektedir. Alaşımı oluşturan metaller arasında elektrokimyasal gerilim açısından büyük fark olduğunda (0,3V'dan fazla) selektif korozyon meydana gelmektedir. Seçici korozyona en önemli örnek pirinç alaşımlarının çinkosuzlaşmasıdır. Şekil 3.4'de federalloy tipi bir pirinç alaşımının çinkosuzlaşma davranışı görülmektedir.



Şekil 3.4 Bir pirinç alaşımından imal edilmiş valf gövdesinde meydana gelen çinkosuzlaşma [22]

Çeşitli tip alaşımlarda görülen seçici korozyonun bir başka tanımı da iç korozyon olarak verilmektedir. Alaşımı meydana getiren fazların arasındaki elektrokimyasal olumsuzluktan kaynaklanan bu tür korozyon ya korozyona uğrayan metalin çözünürlük sınırları içinde tutulmasıyla ya da alaşım fazlarının arasına korozyonu önleyici bir başka alaşım elementi ilavesi ile engellenmektedir. Örneğin; kurşun metalinde ortam sıcaklığında kalsiyum çözünürlüğü %0,2, bizmut çözünürlüğü ise %0,05'tir. Bu oranlardan daha yüksek Ca ve Bi içeren kurşun alaşımları seçici-iç korozyona uğrayarak tozlaşmaktadır. Aynı şekilde bir çinko alaşımı olan zamakta da bakır ile çinko metali arasında iç korozyon meydana gelmekte bunu önlemek için zamak alaşımlarına %0,1 mertebesinde Mg ilavesi yapılmaktadır. Pirinçteki çinkosuzlaşmanın önlenmesi içinde ana matrikse alaşım elementi ilavesi en yaygın uygulamadır.

3.4.4 Galvanik korozyon

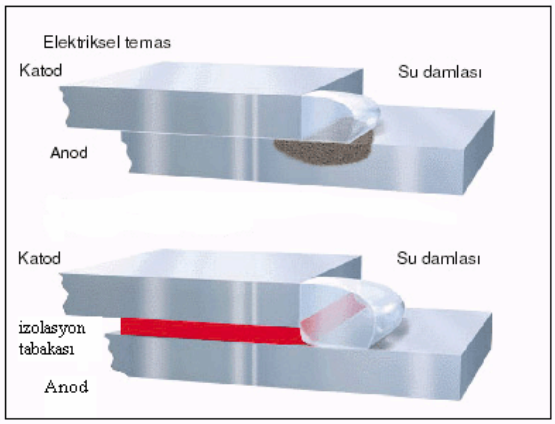
Korozyon ortamları, iyon ileten elektrolit özelliğine sahip olduğundan bu ortama maruz kalan ve birbirinden farklı metallerden oluşan malzemeler bir galvanik devre oluşturmakta (pil) ve korozyon meydana gelmektedir. Böyle bir pil devresi içinde anodik davranış gösteren metal korozyona uğramaktadır. Şekil 3.5'de bakır ve bakır alaşımları için deniz suyu içindeki galvanik seri oluşumları gösterilmektedir. Şekil 3.5'den görüldüğü gibi bakır ve bakır alaşımları katot deniz suyu ortamında katot davranış sergilemektedir.

Metallerin galvanik korozyona hassasiyetleri			
Korozyona en müsait (en düşük soylu)		Magnezyum ve alaşımları	Bu şekilde de görüldüğü gibi pirinçler bir çok mühendislik uygulamasında kullanılan diğer metallerden daha iyi korozyon dayanımlarına sahiptir. Burada görülmekte olan liste deniz suyu ortamındaki metallerin galvanik davranışları göz önünde tutularak hazırlanmıştır. Eğer galvanik korozyon oluşturan bir ortamda bu şekildeki iki metal birleştirilmiş ise listenin üstünde bulunan metal korozyona uğrayacaktır. Gerçek performans işletme koşullarında oluşan yüzey film tabakalarına bağlıdır. Sudaki çözünmüş oksijen bir çok metalde pasif bir film tabakası oluşturur. Bağlantı elemanı çatlakları veya mevcut ise bakteri plakaları suda bulunan çözünmüş oksijeni tüketerek metal yüzeylerinde koruyucu pasif film oluşmasına imkan vermeyebilir bu durum bazen paslanmaz malzemelerde yaşanan anormal davranışı açıklamaktadır. Oksijeni tüketebilen bazı asit ve diğer etkenlerde göz önünde bulundurulmalıdır.
		Çinko ve alaşımları	
		Alüminyum ve alaşımları	
		Kadmiyum	
		Hafif alaşımlı çelik	
		Dökme demir	
		410 Paslanmaz çelik, %13 Cr (aktif)	
		Kurşun-Kalay lehimi 50/50	
		304 Paslanmaz çelik 18/18 (aktif)	
		316 Paslanmaz çelik 18/18/3 Mo (aktif)	
		Kurşun	
		Kalay	
		PİRİNÇLER	
Korozyon dayanımı en yüksek (en yüksek soylu)		Ganmetaller (Kızıl bronz Cu-Sn-Zn)	
		Alüminyum bronzları	
		Bakır	
		Bakır-Nikel alaşımları	
		Monel (Ticari alaşım Cu-Ni-Fe)	
		Titanyum ve alaşımları	
		304 Paslanmaz çelik 18/18 (pasif)	
		316 Paslanmaz çelik 18/18/3 Mo (pasif)	
		Gümüş	
		Altın	
		Platin	

Şekil 3.5 Bazı metallerin deniz suyu içindeki galvanik serileri [15]

Pil (galvanik hücre) ile hangi metalin korozyona uğrayacağı metallerin EMF serisinden anlaşılabilmektedir. Galvanik korozyonu önlemek için metalik malzemeleri EMF serisine göre seçmek yani aralarında en az EMF farkı olan metalleri kullanmak alınacak ilk önlemdir. Bu önlem yeterli olmadığı takdirde metaller arasında iyi bir yalıtım tabakası oluşturmak, korozyona uğrayacak kısımların diğer kısımlara oranla daha kalın cidarda yapmak ve korozyona uğrayacak kısımların kolaylıkla değiştirilebilmesini sağlayan tasarımlara yer vermek galvanik korozyonu önleyici tedbirler arasındadır [32].

Şekil 3.6'de galvanik korozyon ve izolasyon ile alınan önlem gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Galvanik korozyon ve alınan önlem [30]

Çizelge 3.1.'de ise galvanik çift oluşturan çeşitli malzeme kombinasyonları gösterilmektedir.

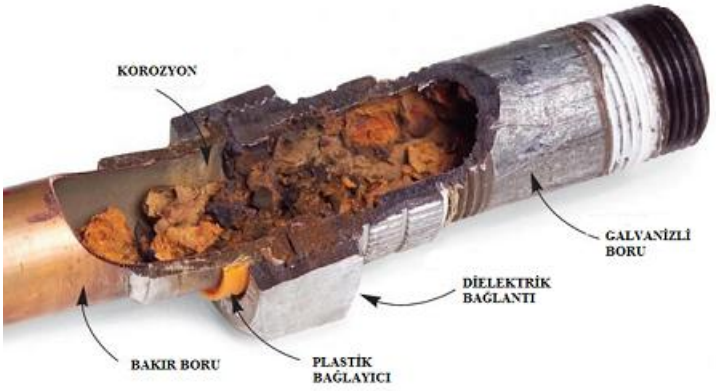
Çizelge 3.1 Galvanik çiftler [30]

GALVANİK ÇİFT	KOROZYONA UĞRAYAN METAL
Çelik ve Bakır Yüzey	Çelik
Çıplak ve Bitüm Kaplı Çelik	Çıplak Çelik
Çelik ve Alüminyum	Alüminyum
Çelik ve Kurşun	Çelik
Çıplak ve Galvanizli Çelik	Çıplak Çelik
Yeni ve Eski Boru	Yeni Boru

Yukarıdaki tabloda verilen galvanik eşleşmeler genellikle arzu edilmeyen ancak zorunlu olarak yapılan tasarımlar sonucu ortaya çıkmaktadır. Böyle zorunlu tasarımlarda mümkün olduğu kadar tek bir malzemenin kullanılması tercih edilmelidir. Örneğin otomobil motorunun soğutulmasında soğutucu ortam tamamen aynı malzemeden yapılırsa galvanik korozyon engellenmiş olunur.

Korozyon ortamının özelliği ve aktifliği galvanik korozyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Ortamın özelliğine göre galvanik çift oluşturan metallerin anot veya katot olma durumları değişmekte bazen dirençli olan metal bile anodik davranış gösterebilmektedir.

Atmosferik koşullarda oluşan galvanik korozyonun şiddeti nem miktarına bağlıdır. Örneğin; deniz ve göl kenarında meydana gelen korozyon kırsal ortamlarda meydana gelen atmosferik korozyondan daha hızlıdır. Nemli ortamlar karşılaştırıldığında ise denizel ortamda tuz söz konusu olduğundan tatlı suya göre daha hızlı bir galvanik korozyon oluşumu söz konusudur. Metalik malzeme tam olarak kuru bir ortamda kullanıldığında galvanik korozyon iyon taşıyan elektrolit olmadığı için çok düşük mertebelerde oluşur [32]. Şekil 3.7'de galvanik korozyona uğramış bir durum gösterilmiştir.



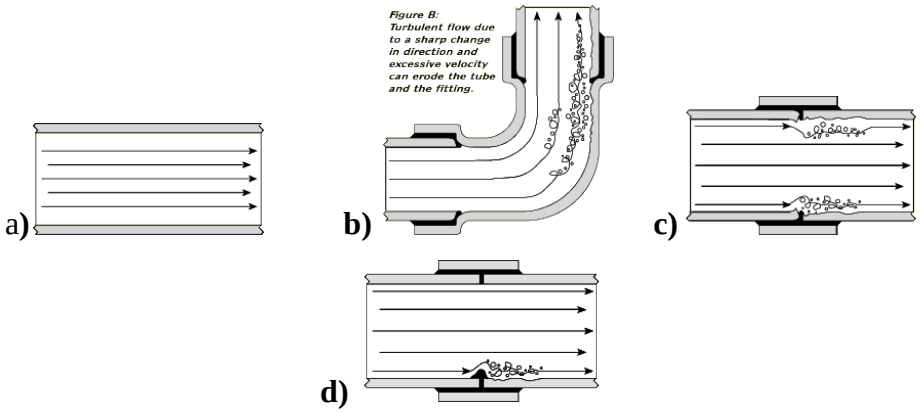
Şekil 3.7 Galvanik korozyona uğramış bir boru kesiti [30]

Galvanik korozyonu önlemek için aşağıdaki önlemler alınabilir.

- Galvanik dizide birbirinden uzak olan metallerin eşleşmelerinden olanaklar ölçüsünde kaçınılmaya çalışılmalıdır. Bu tür eşleşmeler kaçınılmaz ise kullanılacak metaller conta veya ara parçaları kullanılarak izole edilmelidir.
- Eşleşen metallerden yüzey alanı küçük olanının diğerine nazaran daha soy olmasına dikkat edilmelidir.
- Eşleşen metallerin daha aktif bir metal ile ilişkilendirilmesi galvanik korozyonu önleyebilmektedir. Katodik koruma denilen bu uygulamada sisteme ilave edilen aktif metal tükenene kadar ana yapı korozyondan korunur.
- Ortamdan ayrışarak sistemin belirli yerlerinde çökelen korozyon ürünü olan metal bileşikleri olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Bu birikintiler yeni galvanik hücreler oluşturabildiği gibi cidar daralmasına da yol açabilmektedir. Bu olumsuz birikintilerin giderilebilmesi için özellikle boru sistemlerinde akışkan hızının ya da debisinin iyi ayarlanması gerekli bir önlemdir.
- Korozyon hızlarının yüksek olmadığı ve sürekli bakım ve yenilemenin sağlanabildiği koşullarda yüzey kaplamaları yararlı olabilmektedir. Bu konumdaki korozyon şartlarında ortamın inhibite edilmesi de alınacak önlemler arasındadır.
- Sistemin korozyona uğrayan kısımları diğer kısımlarına oranla daha kalın olması, gereğinde bu kısımların kolay değiştirilmesine olanak sağlayıcı tasarımlar galvanik korozyonu önleyici önlemler arasındadır.

3.4.5 Erozyon korozyonu

Bakır malzemelerde yine sıkça görülen bir korozyon tipi de erozyon korozyonudur. Erozyon tipi korozyonun tipik görünüşü kısmi olarak yani yer yer görülen çıplak bakır yüzeylerdir. Bu çıplak yüzeylerde bulunan koruyucu oksit tabakası yüksek akış hızına sahip akışkan tarafından sökülmüş böylelikle çıplak bakır yüzeyi ortaya çıkmıştır. Diğer bir deyişle erozyon korozyonu yüksek akış hızı ile ortaya çıkan bir korozyon tipi olup akışkanın akış hızının azaltılması ile engellenmesi mümkün olabilmektedir. Şekil 3.8'de çeşitli tiplerde erozyon korozyonunun meydana gelişi gösterilmektedir [34].

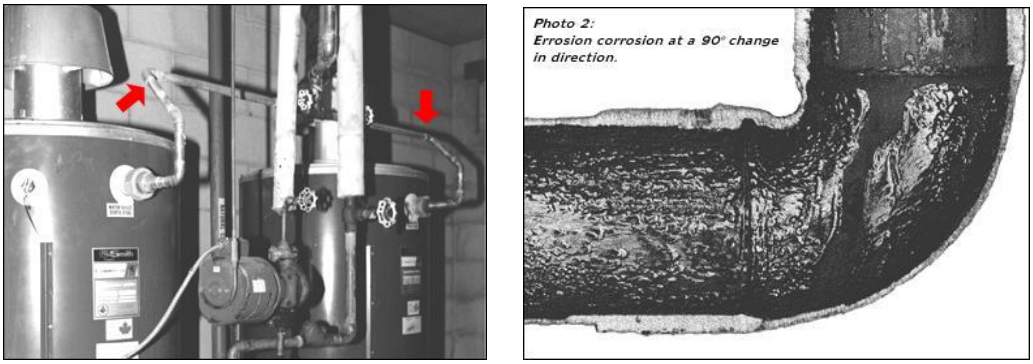


Şekil 3.8 Erozyon korozyonu durumları [35]

Şekil 3.8 a'da gösterilen laminar akış şartında erozyon tipi korozyon minimum seviyededir. Şekil 3.8 b'de ise bir dirsek içinde akışkan aniden dönüş hareketi yapmakta ve türbülans akış meydana geldiğinden korozyon ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.8 c'de ve d'de ise imalat hatalarından kalan çapak, lehim artığı veya daralma gibi hata bölgelerinde oluşan türbülanslı akış erozyon tipi korozyona sebebiyet vermektedir.

Türbülanslı akış ile gelişen erozyon korozyonu metal kaybı anlamına gelmektedir. Türbülanslı akış yönünde çukurlar meydana getiren bu korozyon tipi bakır ve alaşımları dışında diğer metal alaşımlarında da oldukça sık görülmektedir. Özellikle yüzeyi koruyucu tabaka ile kaplı olan alaşımlarda eğer koruyucu film tabakası kendini onarma özelliğine sahip değilse erozyon korozyonu ciddi hasarlara yol açabilmektedir. Akışkan hızının artması ve akışkanın katı tanecikler içermesi erozyon tipi korozyonu artırıcı etkenlerdir. Erozyon tipi korozyon genellikle boru hatlarındaki dirseklerde, büküm yerlerinde ve ani çap değişiminin görüldüğü

ortamlarda meydana gelir. Vanalar, pompalar ve pervaneler bu tip korozyonun sık görüldüğü malzemelerdir(Şekil 3.9). Erozyon tipi korozyonu önlemek için akışkanın türbülanslı akmasını önleyici dizayn çalışmaları yapmak ve akışkanın katı partikül içermesini önlemek temel tedbirlerdir. Bunlara ilave olarak erozyon tipi korozyonu önlemek için aşağıdaki önlemlerde alınabilir.



Şekil 3.9 Erozyon korozyonuna maruz kalan sistemler [35]

Erozyon korozyonunu engellemek için aşağıdaki önlemler alınabilir;

- Sıcak su sirkülâsyon sistemlerinde 60^{o}C'ye kadar olan suyun akış hızı 1,5 m/dk'nın altında olmalıdır. 60^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise suyun akış hızı 1 m/dk'yı geçmemelidir.
- Eğer çok gerekli değilse akışkanın akma yönünde ani değişiklikler yapılmamalıdır.
- Boru içinde bulunabilecek çapak ve kalıntılar boru sistemi yapılmadan önce giderilmelidir.
- Boruların birleştirilmesinde yapılacak kaynak işlemi pürüzsüz ve düzgün olarak standartlara uygun bir şekilde (ASTM B 818) yapılmalıdır.

Deniz suyu ile soğutma yapan ısı eşanjörlerindeki giriş kolektörlerinde alüminyum pirinci kullanmak bu tip korozyon problemini ortadan kaldırmıştır. Bu tip alaşım 1928'den beri kondenserlerde kullanılmaktadır. Benzer şekilde bu tip korozyonu önleyen diğer alaşımlar 90/10 ve 70/30 tipi bakır-nikel alaşımları ve de titanyumlu bakır alaşımlarıdır. Çizelge 3.2'de deniz suyu ile soğutma yapan ve erozyon tipi korozyona dayanıklı çeşitli alaşımların isimleri ve alaşıma göre akıtılması gereken maksimum su akış hızları gösterilmektedir.

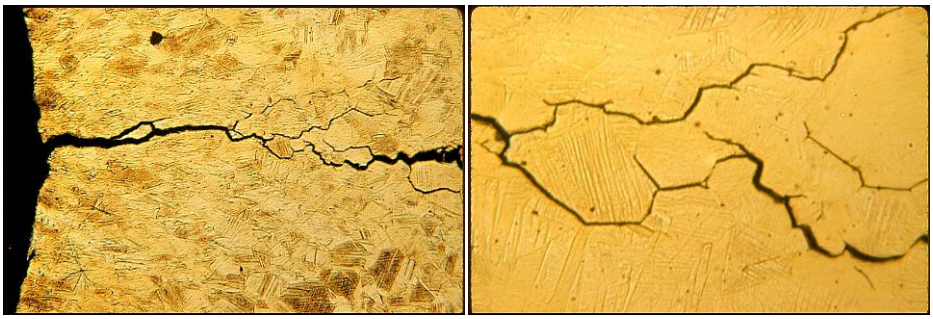
Çizelge 3.2 Deniz suyunda kullanılan bakır kondenser borularının erozyon korozyonuna dayanımları [15]

Alaşım		Max. Su hızı (m/s)
Donanma pirinci	CW706R	3
Alüminyum pirinci	CW702R	4
90/10 Bakır-Nikel	CW352H	3.5
70/30 Bakır-Nikel	CW354H	4.5

Yukarıdaki tabloda verilen bu alaşımların erozyon tipi korozyon dayanımları karşılaştırıldığında bakır-nikel alaşımlarının tuzlu suda bu tür korozyona daha iyi dayanım gösterdikleri tespit edilmiştir. Donanma pirinci daha çok temiz su ile çalışan ısı eşanjörleri için uygun olmaktadır. Kirli su ortamlarında ise 70/30 bakır-nikel alaşımı en fazla dayanım gösteren alaşım tipidir [15].

3.4.6 Gerilmeli korozyon çatlaması (mevsim çatlağı/ season cracking)

Gerilmeli korozyon çatlağı ya da diğer adıyla mevsim çatlağı yüksek gerilimlerde ve korozif ortamlarda oluşur. Genellikle amonyak içeren ortamlarda meydana gelir. Aynı zamanda atmosfer, %0.05-%0.5 aralığında kükürt dioksit ya da nitrat içeriyorsa da oluşur. Avrupa normlarında cıva nitrat deneyi ile malzemenin bu tarz korozyona karşı dayanıklı olup olmadığı tespit edilip sonucu görülebilir. Şekil 3.10'da mevsim çatlağına uğramış alfa tipi pirince ait mikro yapı görüntüleri verilmiştir.



(a)100X **(b)** 500X

Şekil 3.10 Mevsim çatlağına uğramış α pirincinin mikro yapı görüntüleri [36]

Soğuk şekillendirilmiş şartlarda ve yaklaşık % 15'den fazla Zn içeren α pirinçleri oksijen ve nemin varlığında çok az amonyakla temas içinde olunca gerilmeli

korozyon çatlamasına karşı hassaslaşırlar. Alfa (α) pirinçlerinde görülen gerilmeli korozyon çatlaması genellikle tane sınırları boyunca olur. Alaşım şiddetli bir şekilde plastik olarak deforme edilirse çatlak tane içine doğru ilerler. Gerilim çatlağı, kalıntı ve iç gerilmeleri azaltan bir düşük sıcaklıkta gerilim giderme ile soğuk şekillendirilmiş pirinçlerde azaltılabilir.

Bu korozyon tipi ile oluşan çatlak lekeli ya da parlak olabilir ve çatlak yavaşça veya hızlıca oluşabilir. Çatlaklar çekme gerilimleri yönünde oluşur. Mesela gerilim giderme tavlaması yapılmamış içi boş çubuklarda test sonucu boyuna çatlaklar görülmektedir. Soğuk eğilme yapılmış borularda eğilen yerin yanında yönsüz bir çatlak oluşur. Eğer malzemeye bir operasyon yapılıyorsa, operasyon yapılan yerin yani gerilim uygulanan yerin yanında gerilmeli korozyon çatlağı oluşur.

Gerilmeli korozyon çatlağında alaşım yönünden etkili olan çinko miktarıdır. Çinko miktarı seçilen alaşımda arttıkça gerilmeli korozyon çatlağı oluşma riski o derece artmaktadır. Gerilmeli korozyon çatlağına 0,5 -1 saat aralığında ve 250-300^{o}C aralığında yapılan ‘’gerilim giderme tavlaması’’ işlemi ile önlem alınabilir. Doğal olarak doğru alaşımı seçmek, uygulanan proseslere dikkat etmekte önemlidir.

Gerilmeli korozyon çatlamasına örnek olarak, normalde korozyona sebep olan ortama dayanıklı olan bir malzemeye, aynı ortamda bir gerilme uygulandığında malzemenin yüzeyinde çatlaklar oluşmasıdır. Bu çatlaklar uygulana gerilemeye dik yönde ilerler ve sonuç olarak kırılmaya sebebiyet vererek malzemenin kullanım dışı kalmasına neden olacaktır [37].

Şekil 3.11’de mevsim çatlağına uğramış bir pirinç kovan örneği gösterilmiştir.



Şekil 3.11 Mevsim çatlağına uğramış bir pirinç kovan [51]

Gerilmeli korozyona uğrayan sünek malzemeler dahi gevrek kırılma gösterirler. Çatlaklar, çekme dayanımından çok daha düşük gerilme seviyelerinde oluşurlar. Örneğin; çoğu paslanmaz çelik, klor iyonları bulunan ortamlarda stres korozyonuna maruz kalır.

3.4.7 Aralık korozyonu

Korozyon olayının belirli dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucunda ortaya çıkan bozunma türlerinden biridir. Dar bölge korozyonu olarak da bilinen bu tür korozyonun oluşabilmesinin ön koşulu; aralıkların, ortamın girmesine izin verecek kadar geniş ancak gerekli tıkanıklığın sağlanabilmesi içinde yeterli darlıkta olmasıdır [8**].** Şekil 3.12'de aralık korozyonuna uğramış parçalara ait örnekler görülmektedir.



Şekil 3.12 Aralık korozyonuna uğramış parçalar [28]

Aralık korozyonu, genellikle sızdırmazlığı kötü ve zayıf olarak yapılmış olan boru flanşlarında, cıvata somun bağlantılarında ve sıvı ortamlar içine çalışan bağlantılı tesisat ekipmanlarında görülmektedir. Genellikle aralığın içindeki durgun alanda oluşan korozyon ortamında sürekli olarak kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Bakır alaşımlarında görülen bir korozyon türü olmasına rağmen paslanmaz çelikler, alüminyum ve alüminyum alaşımları da deniz suyu ortamında aralık korozyonundan çok çabuk etkilenirler.

Bu korozyonun önlenmesindeki en etkili yol, yapılacak konstrüksiyonlarda aralıkların en aza indirilmesi, eğer mümkün ise aralıkların tamamen ortadan kaldırılması ve yalıtım yapılmasıdır [39].

3.5 Pirinç Alaşımlarının Korozyon Durumu

Pirinçler bu bakımdan kimyasal bileşimlerine ve özellikle çinko içeriklerine göre dört gruba ayrılırlar.

a) % 15'e kadar çinkolu basit pirinçler, saf bakırınkiyle aynı korozyona mukavemeti gösterirler. Atmosfere, tatlı veya tuzlu doğal sulara, (Cu-Znl5, serbest CO2 içeren sulara bakırdan daha çok dayanıklıdır) oksitleyici olmayan asitlere (ne erimiş oksijen, ne de başka oksitleyici etmen içeren), eriyik halinde kostik bazlara (soda,

patos) ve demirli, bakırli, kalaylı, civalı ve özellikle amonyaklı tuzlar dışında tuzlu eriyiklerin çoğunluğuna mükemmel dayanırlar. Bunun dışında bu pirinçler, aşağıda göreceğimiz çinko kaybı ve "mevsim çatlaması-season cracking"e, pratik olarak duyarsızdırlar.

b) % 15 ilâ 36 çinko içerikli monofaze basit pirinçler genellikle bundan öncekilerden hissedilir derecede az korozyon mukavemeti arzederler. Bazı agresif ortamlarda bu mukavemetin zayıflaması, pirinçlere özgü bir korozyon türü olan çinko kaybı, dolayıdır. Bu kayıp, çinko oranının yüksekliği derecesinde fazla olur. "Çinko kaybı" ifadesi bir ölçüde yanıltıcı olmaktadır çünkü bu ifadeden bir alaşımdan sadece çinkonun çıkarılabileceği anlamı çıkmaktadır. Genel anlamda ise terim bir alaşımdan bir özgül elementin çıkarıldığı herhangi bir korozyon koşuluna uygulanır. Pirinçlerde bu olay çok iyi bilinir ve tipik sarı görünümden belirgin bir bakır kırmızısına dönüşümle tanınır. Çinko kaybı ile pirincin mekanik mukavemeti çok azalır. Çinko kaybı galvanik etkiye bağlı olup çoğunlukla tuzlu su ve asit eriyikleri gibi yüksek derecede iletken eriyikler içinde vaki olur ve tuzlu su ortamında çalısan pirinç kondender borularında çok görülür.

Bununla birlikte monofaze pirinçler, çok düsük dozda arsenik gibi önleyici ilaveleriyle çinko kaybına karşı etkin olarak korunabilirler. Bu durumu önlemek için genellikle alaşıma % 0,02 ilâ % 0,1, çoğu kez % 0,04 oranında arsenik ilâvesi yapılır.

c) İki fazlı pirinçler $\alpha + \beta'$ (Zn > % 36); bu türdeki alaşımlar işlenebilirliği arttırmak için bazen kurşun da içerirler. Yüksek çinko içeriği dolayısıyle bu tür alaşımlarda bir yandan çinko kaybı tehlikeleri artarken; diğer yandan da bu kaybı önleyici elementler β' fazına etkin olmazlar.

d) Özel pirinçler; bu tip alaşımlarda bulunan alüminyum, kalay, nikel vb. ilâve elementler, ya bir koruyucu filmin oluşmasına iştirak ederek, ya da alaşımın elektrokimyasal karakteristiklerini değiştirerek korozyona mukavemeti artırırlar [40].

3.6 Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin aynı korozif ortamdaki korozyon hızları verilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bazı korozyon hızı belirleme yöntemlerini şöyle sıralayabiliriz.

1. Analitik yöntemler
2. Kütle kaybı yöntemi
3. Elektrokimyasal yöntemler
   a) Tafel ekstrapolasyonu yöntemi
   b) Lineer polarizasyonu yöntemi
   c) Alternatif akım empedans yöntemi

3.6.1 Analitik yöntemler

Korozyon hızı belirlemelerinde çokça uygulanan bir yöntemdir. Çözelti içindeki korozyon ürünlerinin miktarının tayinine dayanır. Korozyon ürünlerinin miktarı zamana bağlı olarak artacağından, belirli zaman aralığındaki analiz değerlendirilir. Analitik yöntemlerden uygun olanı seçilerek korozyon ürünlerin analizi ayrı ayrı yapılabilir. Korozif ortama eklenen inhibitörün metal yüzeyinde adsorplananı dışında, çözeltide kalan kısmı analiz edilerek de sonuca ulaşılabilir.

3.6.2 Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür ya da uygun bir çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile Eşitlik 3.9'dan bulunabilir.

$$ikor = (\Delta m.F.n)/(\Delta t.M) \quad \textbf{(3.9)}$$

Burada Δm kütle kaybı, F Faraday sabiti, n söz konusu metalin yükseltgenmesi sırasında verdiği elektron sayısı, M metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirmektedir. [42]

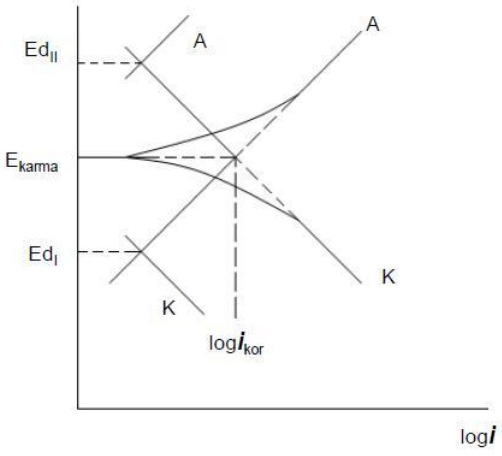
3.6.3 Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı belirleyebilmek için, korozyonun elektrokimyasal doğasını bilmek gerekir. Korozyon olayı, elektrokimyasal bir pilde yürüyen olaylarla aynıdır. Korozyon tepkimesi de pil tepkimesinde olduğu gibi anodik ve katodik yarı tepkimelere ayrılır. Bu tepkimeler korozyon mekanizması başlığı altında detaylı anlatılmıştır [41].

3.6.3.1 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Anodik ve katodik polarizasyon egrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı yani korozyon hızı belirlenir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilmedigi zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir [39].

Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alasımlar için bu tepkimeler daha çok karmasıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranısını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımın indirgenme akımına esit oldugu potansiyele denge potansiyeli (Ed), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdügü bir ortamda toplam indirgenme akımın toplam yükseltgenme akımına eşit oldugu potansiyele ise korozyon potansiyeli (Ecor) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama toplam anodik akım, toplam katodik akıma esit oldugundan bu akım okunmaz. Dogrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı (Icor) denir. Korozyon akımın elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yogunlugu (icor), metalin korozyon hızını verir. Korozyon hızı icor ve korozyon potansiyeli Ecor Şekil 3.13'de gösterilmistir



Şekil 3.13 Örnek bir tafel eğrisi [43]

Akım-potansiyel eğrileri, ya akım ya da potansiyellerden birinin kontrollü olarak değiştirilmesiyle diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilir. Korozyona

uğrayan bir metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel yoldan belirlenir. Deney sonuçları grafiğe geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için korozyon hızı bulunur [26**].**

3.6.3.2 Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel değişiminin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern-Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı Eşitlik 3.10 ve 3.11'deki gibi belirlenebilir.
belirlenebilir.

$$\text{i corr} = \frac{\beta a.\beta c}{2{,}303.(\beta a+\beta c)} \text{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad \textbf{(3.10)}$$

$$\text{Rp} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \textbf{(3.11)}$$

Burada icor korozyon akımı, βa ve βc ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel değişiminin eğiminin (ΔI/ΔE) tersi ise, Rp polarizasyon direncidir [42].

3.6.3.3 Alternatif empedans yöntemi

Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde olusan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden olusan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalısılmıstır. Bulunan polarizasyon direnci (Rp) degeri Stern-Geary esitliginde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır [52**].**

3.7 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemleri üç ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar elektrokimyasal yöntemler ile korozyon önleme, kimyasal yöntemler ile korozyon önleme ve yüzey kaplama yöntemleri ile korozyon önleme olmak üzerer sıralanabilirler. Bu yöntemlerden ilerleyen bölümlerde detaylı olarak bahsedilmiştir [26].

3.7.1 Elektrokimyasal yöntemler

Katodik koruma; korunacak metal ile bir başka metal arasında galvanik bir çift oluşturulması esasına dayanır. Katodik korumada anot maddesinin seçimi önemlidir. Kurban edilecek bu anodun potansiyeli elektrokimyasal gerilim sırasında, korunacak metalin potansiyelinden daha aktif olmalıdır.

Katotta hidrojen gaz çıkışının gerçekleştiği korozyon olaylarında metalin denge potansiyeline inilmesi tam korumayı sağlamak için yeterlidir. Oksijen korozyonunda ise metalin denge potansiyeline kadar polarizasyona gerek yoktur. Teorik ve pratik açıdan, katodik koruma için akım yerine potansiyel denetimi tercih edilmelidir. Katodik koruma uygulaması yapılacak sistemin önceden koruyucu bir katmanla kaplanması ya da boyanması korumadaki etkinliği artırır ve enerji ihtiyacını azaltır.

Anodik koruma: Metalin anodik polarizasyonuyla metal yüzeyinin ince bir koruyucu film katmanıyla kaplanmasıyla gerçekleşir. Anodik potansiyellere polarize edilen metal başlangıçta hızla çözünecektir. Ancak pasifleşme potansiyeline ulaştıktan sonra çözünme akımı çok küçük olan pasiflik akımına eşit olur.

Alaşım içine eklenecek soy metal üzerinde redüklenecek maddenin yük değişimi akım yoğunluğunun değişmesi nedeniyle, katodik Tafel eğrisinin gidişini değiştirir. Bu değişim ise metalin daha kolay pasifleşmesini sağlar [53].

3.7.2 Kimyasal yöntemler

İnhibitör kullanımı yöntemi; Kimyasal bir madde olan inhibitör, ortama düşük konsantrasyonlarda eklendiğinde ortamla metalin reaksiyonunu etkili bir şekilde önler, azaltır veya kontrol ederler. Korozyon inhibitörleri pek çok sisteme (soğutma sistemleri, çeşitli arıtma birimleri, temizleme maddeleri, boru hatları, kimyasal işlemler, yağ ve gaz üretim birimleri v.b) eklenir. Korozyon inhibitörleri metallerin korunmasında çok önemlidir. Etkin bir şekilde kullanılması için inhibitör çevreye zarar vermemeli, ekonomik olmalı ve istenilen etkiyi sağlamalıdır. İnhibitör olarak kullanılan bileşikler, ortama belli miktarda ilave edilmek suretiyle korozyon hızını azaltmaktadır. Etkileri anodik, katodik ya da her iki tepkimenin hızını azaltarak korozyon hızını yavaşlatma şeklindedir. Etki ettikleri tepkimenin türüne göre anodik, katodik ya da karma inhibitörler olarak adlandırılırlar.

Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi yöntemi; bu duruma örnek olarak kullanılan suyun arıtılması ve hava rutubetinin giderilmesi gösterilebilir [27].

3.7.3 Yüzey kaplama yöntemi

Yüzeyi kaplanacak metalin öncelikle yüzeyinin temiz olması, çeşitli kirliliklerden arındırılması gerekir. Katodik kaplama, anodik kaplama, oksit film ile kaplama ve organik kaplama çeşitleri korozyondan koruma amaçlı yapılan kaplamalardan bazılarıdır. En çok uygulanan elektrokimyasal yöntem ise katodik korumadır. Bu yöntemde korozyona uğrayan yapının potansiyeli kontrol edilerek metal termodinamik olarak kararlı hale getirilir. Bunun için metale katodik yönde bir dış akım uygulanır. Koruyucu kaplamalarda, korozyonu önlemek için endüstride en basit ve ucuz yöntem olan organik boyalar ile boyama yöntemi kullanılır.

Çevrenin degiştirilmesi veya korozif etkilerinin azaltılmasına en iyi örnek ise inhibitör kullanımıdır. İnhibitör kullanarak korozyon hızını çok düsük seviyelere indirmek mümkündür [44].

4.KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

E.Maahn ve R.Blum (1973), çalışmalarında saf bakır ve değişik oranlarda çinko içeren pirinç alaşımlarının korozyon hızları potansiyodinamik yöntemler kullanarak incelemiştir. Deney sonunda çözeltiye geçen çözünmüş bakır ve çinko miktarlarını tayin ederek çinkosuzlaşma faktörü (Z) hesaplanmıştır. Deney ortamı olarak içinde klor iyonu bulunan pH:4,2 olan asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon hızına sıcaklığın etkisini anlamak adına deneyler 20^oC-80^oC sıcaklık aralıklarında tekrarlanmıştır.

Çalışmaya göre saf bakırın çözünme hızının anlaşılmasında tafel eğrisi yeterli olmakta iken, çinkosuzlaşma koşulları altında (alaşımlar için) aktivasyon polarizasyonu ve polarizasyon direnci gibi kavramlarında ele alınması gerektiği ifade edilmektedir. Çinkosuzlaşmanın olmadığı koşullarda ise bakırın çözünme hızı ile çinkonun çözünme hızının eşit olduğu anlaşılmıştır. Korozyon hızına sıcaklığın etkisi üzerine yapılan çalışmalarda ise sıcaklığın artması ile elektrolit direncinin azaldığı ve bunun neticesinde çinkosuzlaşma hızında artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Kullanılan numuneler içinde saf Cu ve 72Cu-28Zn içeren aralıktaki alaşımlarda çinkosuzlaşma durumuna rastlanılmamıştır. Çinkosuzlaşma korozyonunun en hızlı olduğu alaşım ise 58Cu-40Zn-1,8Pb içeren alaşım olduğu saptanmıştır.

Bulunan sonuçlardan hareketle α yapısına sahip pirinçlerde çinkosuzlaşma korozyonu görülmezken, α+β fazına sahip pirinç alaşımlarında çinkosuzlaşma korozyonu meydana geldiği anlaşılmıştır [45].

S.Sohn ve T.Kang (2001), yaptıkları çalışmada α+β yapısında olan 60Cu-40Zn pirinç alaşımlarında çinkosuzlaşma korozyonunu önlemek adına Sn ve Ni alaşım elementlerinin ayrı ayrı ve birlikte ilave ederek çinkosuzlaşmaya dayanıklı optimum bileşimi elde etmeye çalışmışlardır. Deney ortamı olarak daldırma testi için %1$CuCl_2$, elektrokimyasal çalışmalar için ise %3 NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda taramalı elektron mikroskopu kullanılarak yüzey

morfolojisi incelenmiş ayrıca deney çözeltisi atomik absorbsiyon spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

Çalışmanın sonucuna göre nikelin tek başına ilave edilmesi çinkosuzlaşma derinliğini etkileyici bir biçimde azaltmadığı, %0,7 Sn ilavesinin ise 2mm olan çinkosuzlaşma derinliğini 0,67 mm değerine düşürdüğü görülmüştür. %0,3-0,5 Sn içeren alaşımlara nikel ilavesi çok cüzi miktarda iyileşme sağlamıştır. Fakat %0,7 Sn içeren alaşıma %0,5 Ni ilavesi korozyon derinliğini 0,67 mm'ninde altında indirdiği görülmüştür. Nikel miktarı %0,5 Ni aştığında ise korozyon özelliklerinde tekrar bir düşüş yaşanmıştır.

İşlenebilirliği arttırmak amacıyla pirinç alaşımlarına ilave edilen Pb elementinin etkisinin araştırıldığı testlerde Pb elementinin korozyon davranışı üzerine herhangi bir olumlu ya da olumsuz etkisinin olmadığı anlaşılmıştır [46].

I.K Marshakov (2004), α, α+β, β tipteki çeşitli pirinç alaşımları üzerine nötr ve asidik ortamlar altında durağan ve hareketli koşullar oluşturarak ortamın ve koşulların etkisini incelemiştir.

Çalışmaları için kütle kaybı, potansiyometre ve solüsyon analizi yöntemlerini tercih etmiştir. Korozyon testi molibden beherler içinde yapılmıştır. Solüsyon oranı olarak 10ml/ cm^2 oranı kullanılmıştır. Test süresi nötr koşullar için 30 gün, asidik koşullar için ise 15 gün olarak belirlenmiştir. Yüzeyde oluşan korozyon tabakası %3'lük HCl ile temizlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, α tipindeki pirinç alaşımlarına % 0,02-0,04 As ilavesinin çinkosuzlaşmayı önlemede optimum bileşim aralığı olduğu tespit edilmiştir. %1 Sn veya %2 Al ilavesinin de çinkosuzlaşmayı önlemede başarılı olduğu görülmüştür. α+β, β tipindeki pirinç alaşımları için ise üçüncü bir alaşım ilavesi ile çinkosuzlaşma korozyonu durdurulamamıştır [47].

R.Karpagavalli, R.Balasubramaniam (2006), çinkosuzlaşmaya karşı dayanıklı pirinçlerin geliştirilmesi konulu çalışmalarında dubleks yapıdaki pirinç alaşımlarına Sn, P, As, Sb ve Pb elementlerinin etkilerini incelemişlerdir. Pirinç alaşımlarında meydana gelen çinkosuzlaşma derinliği tayin etmek adına daldırma deneyi %1 $CuCl_2$ çözeltisinde, düzgün yüzeyli ve pürüzlü yüzeyin etkisini görmek adına tüm alaşımlar için iki tip numune kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar için ise daldırma testindeki sonuçlara göre üç numune seçilmiş ve buradan hareketle As ve

Sn elementlerinin çinkosuzlaşma korozyonu üzerine etkileri daha iyi anlaşılmaya çalışılmıştır. Korozyon deneylerini takiben karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve karakterizasyon çalışmalarında elektrokimyasal testlerde kullanılan üç numune ele alınmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sırasında x- ışınları difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi kullanılmıştır.

Yüzey pürüzlülüğünün çinkosuzlaşma derinliğine etkisinin anlaşılmaya çalışıldığı deneylerin sonucunda pürüzsüz yüzeyleri pürüzlü olanlara göre çok daha iyi korozyon dayanımı gösterdiği görülmüştür. Alaşıma kalay ilave edilmesi ile kalayın metal ile dış yüzeyin arasında kalarak korozyon dayanımını arttırıcı bir etkisi olduğu EDS analizi ile desteklenmiştir. Pb ilavesinin ise yapıda çözünmeyerek yüzeyde ayrı bir faz oluşturması çinkosuzlaşma davranışına olumsuz yönde etki etmiştir. 1%Sn, %5 Pb ve %0,05 As katkısı ile alaşım sadece Sn ilave edilmiş alaşımları nazaran daha düşük bir çinkosuzlaşma derinliği sergilemiştir. Buradan Sn ve As elementlerinin birlikte yüzeyde pasif bir film oluşturmak suretiyle sinerjistik bir etkisi olduğu ortaya çıkmıştır. As, Sn ve P ilavesi ile alaşım çok kırılgan bir yapıya bürünmüştür dolayısı ile fosfor elementinin çinkosuzlaşma korozyonu üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Çalışma sırasında en iyi sonuç veren numune %0,1As-%40Zn-%2Pb içeren alaşım tipi olmuştur. Bu alaşım %1Sn, %5Pb ve %0,05As ile yapılmış olan alaşıma göre daha iyi korozyon özellikleri göstermiştir.

Yapılan mikroskobik çalışmalar ile iyi korozyon direnci gösteren alaşımların yüzeyindeki korozyon tabakası/pasif film tabakası temizlendikten sonra incelediğinde referans numune olan 60Cu-39Zn-1Pb alaşıma nazaran korozyon kaynaklı çukurcuk miktarlarının daha az olduğu görülmüştür [48].

S.Kumar, T.S.N Narayanan, A.Manimaran, M.S Kumar (2007), pirinç alaşımlarında işlenebilirliği arttırmak adına ilave edilen Pb elementinin çinkosuzlaşma davranışı üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Daha önce kurşun ile yapılan çalışmalarda, alaşım içindeki kurşun miktarının çinkosuzlaşma davranışı üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı kanısı ortaya çıkmakta iken bu çalışmada daha farklı bir sonuç elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada 2, 2.4, 2.8, 4.85 %Pb içeren pirinç alaşımları kullanılmıştır. Deney ortamı olarak nötral (pH6.5) ve asidik (pH 3) ortamları kullanılarak ortamın etkisi çalışmaya dahil edilmiştir. Nötral ortamda yapılan deneylerde Pb miktarı

2,02'den 4,85'e yükseltiğinde korozyon potansiyelinde bir katodik geçiş gözlemlenmiştir. Asidik ortamda yapılan çalışmalarda polarizasyon eğrilerinin anodik kısmında aktif pasif geçiş bölgesi ortaya çıkmıştır. Bu durum alaşım yüzeyinin pasiflik kazandığını göstermektedir.

Çalışmanın sonucuna alaşım içinde çözünmeyen ve ayrı bir tanecik olarak dağılan kurşun elementinin alaşım ile galvanik bir çift oluşturarak çinkosuzlaşma davranışını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Fakat kurşun taneciklerinin yüzeyde çökelmesi şartı ile alaşımın yüzeyinde bir pasif filmin oluştuğunu ve bu filmin çinkosuzlaşma hızını düşürdüğü saptanmıştır [49].

5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan pirinç alaşımları Şekil 5.1'de görülen portatif bir indüksiyon fırını kullanılarak döküm yoluyla elde edilmiştir. Elde edilen alaşımlar kokil bir kalıba dökülmüş ve istenilen boyutlar freze ve kesme teçhizatı kullanılarak sağlanmıştır.



Şekil 5.1 Portatif bir indüksiyon fırını

Alaşım için hammadde olarak MS 58 tipteki pirinç talaş, katot bakır, malezya tipi kalay, saf nikel ve saf alüminyum kullanılmıştır. Numunelerde bulunan çinko ve kurşun için dışarıdan bir ilave yapılmadan talaşın içindeki miktarlar ile bileşim ayarlanmıştır.

Numunelerin döküm işlemi Orijinal Metal A.Ş firmasında yapılmıştır. Numunelerin için yapılan şarj miktarları Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Numuneler için yapılan şarj miktarları

Alaşım Tipi MS 58	**Eklenen Talaş Miktarı**	**Eklenen Bakır Miktarı (gr)**	**Eklenen Alaşım Elementi Miktarı**
% 1,21 Sn	500 gr talaş	3gr	6 gr Sn
%2,42 Sn	500 gr talaş	7 gr	11 gr Sn
% 3,65 Sn	500 gr talaş	18 gr	16 gr Sn
% 4,07 Sn	500 gr talaş	26 gr	20 gr Sn
% 5,23 Sn	500 gr talaş	35 gr	25 gr Sn
% 1,29 Al	500 gr talaş	3 gr	6 gr Al
% 2,65 Al	500 gr talaş	7 gr	11 gr Al
% 3 Al	500 gr talaş	18 gr	16 gr Al
% 4,33 Al	500 gr talaş	26 gr	20 gr Al
% 1 Ni	500 gr talaş	3 gr	6 gr Ni
% 2 Ni	500 gr talaş	7 gr	11 gr Ni
% 5 Ni	500 gr talaş	35 gr	25 gr Ni
% 6 Ni	500 gr talaş	35 gr	27 gr Ni

Ergitme işleminin ekonomik bir biçimde yapılması ve ergitme kayıplarını minimum düzeyde tutarak yapılması metalujik açıdan önem arz etmektedir. Çinko ve kurşun elementi alaşım içinde bulunan diğer elementlere nazaran daha düşük ergime sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle kolay buharlaşarak alaşım yapısından uzaklaşarak bileşimi bozma durumu oluşturmaktadırlar. Bunu önlemek adına ergitme yapılırken en son talaş ergitmesi yapılmıştır.

Döküm işlemini mütakiben alaşımların bileşimlerini kontrol etmek için Orijinal Metal A.Ş bünyasinde bulunan Foundry Master marka spektrometre cihazı ile analizler yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Deneylerde Kullanılan Numunelerin Kimyasal Analizleri

Alaşım tipi	**% Cu**	**% Zn**	**% Pb**	**%Sn**	**% Fe**	**%Ni**	**%Al**
%1,21Sn	59,72	36,46	2,14	1,21	0,286	0,0867	0,002
%2,42Sn	59,59	35,24	2,24	2,42	0,326	0,0888	0,002
%3,65Sn	61,20	32,45	2,20	3,65	0,317	0,194	0,002
%4,07Sn	59,38	34,05	2,07	4,07	0,279	0,0875	0,002
%5,23Sn	58,66	34	2,05	5,23	0,218	0,0834	0,002
%1,29Al	57,81	37,42	2,80	0,210	0,264	0,0918	1,29
%2,42Al	59,82	34,15	2,64	0,209	0,288	0,0948	2,42
%3 Al	59,36	33,92	2,85	0,195	0,276	0,0937	3
%4,33Al	57,57	34,85	2,35	0,195	0,244	0,252	4,33
%1Ni	59,29	36,96	2,17	0,269	0,309	0,903	0,002
%2Ni	60,32	34,65	2,21	0,245	0,305	2,15	0,002
%5Ni	60,66	31,20	2,11	0,356	0,286	5,28	0,002
%6Ni	60,87	30,48	2,05	0,237	0,314	5,94	0,002

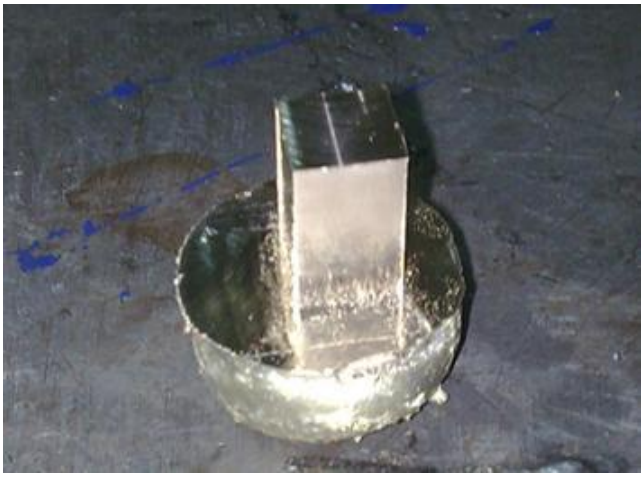
Analiz sonuçlarından da görüleceği üzere üç farklı element ile değişik yüzdelerde alaşım elementi ilavesi yapılmıştır. Buradan hareketle çinkosuzlaşma davranışı üzerinde alaşım elementi etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

Döküm ve analiz işlemleri tamamlanan numuneler korozyon deneyleri için yüzey alanları 1cm^2 olacak şekilde freze ile şekillendirilmiştir. Şekillendirme işleminde kullanılan freze sistemi Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Pirinç numuneye uygulanan freze işlemi

Kenarlarından freze işlemi ile tıraşlanan pirinç numuneler işlem sonrasında Şekil 5.3'deki gibi bir duruma getirilmiştir.



Şekil 5.3 Freze işlemi sonrası numune görünümü

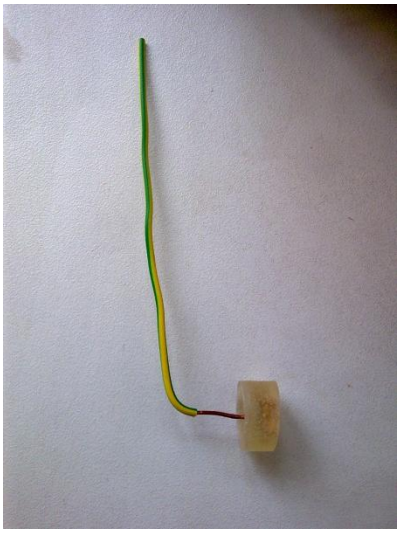
Frezeleme işlemi sonrasında Şekil 5.3'deki gibi görünen numunenin dikdörtgenler prizması şeklinde olan kısım Şekil 5.4'de gösterilen Metacut marka makinesi kullanılarak dairesel şekilli olan alt kısmından kesilerek istenilen 1cm^2'lik yüzey alanı elde edilmiştir.

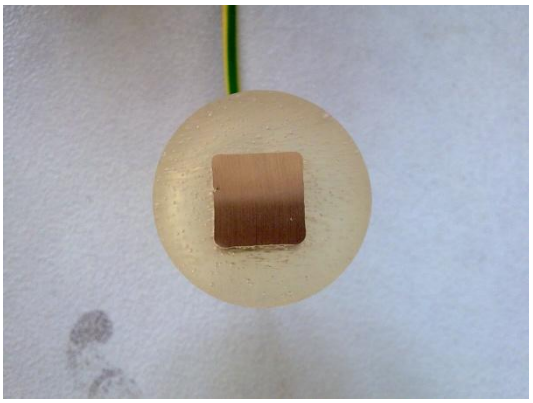
Numune kesme işleminde kullanılan Metacut marka kesme makinesine ait görünüm aşağıda Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Kesme Makinesi [55]

Kesilen numuneler bakır bir tel ile lehimlenmiştir. Lehimlenen bu numuneler soğuk reçineye alma işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 5.5'de lehimlenmiş ve reçineye alınmış numuneye ait görünümler verilmiştir.





a) **b)**

Şekil 5.5 a) Numunenin yandan görünümü **b)** Önden yüzey görünümü ($1cm^2$)

Buradaki amaç korozyon deneyleri sırasında çözeltinin bakalit içine sızma tehlikesini ortadan kaldırmaktır. Soğuk reçiney alınan numuneler 180, 240, 320, 400, 600 'lük zımparalar ile zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda numuneler saf su ile yıkanıp kurutulmuşlardır.

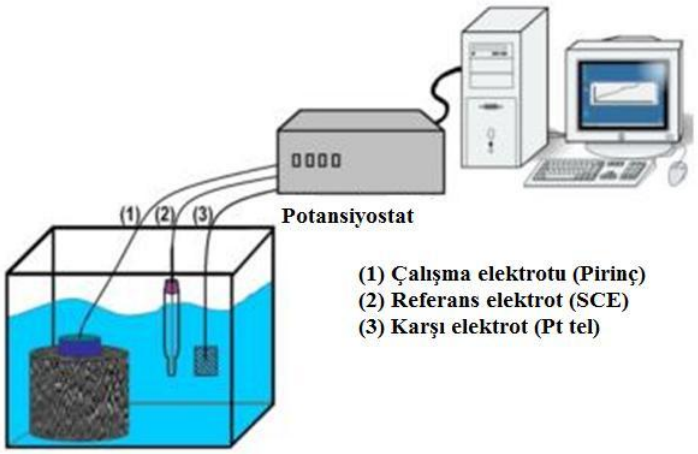
Korozyon deneyleri için deney çözeltisi olarak %3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti hazırlama işlemi Şekil 5.6'da gösterilen Dragon Lab marka manyetik

karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında 1500dev/dk hızda 10 dk karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6 Manyetik karıştırıcı

Korozyon deneyleri için potansiyometre sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde çalışma elektrotu olarak hazırladığımız pirinç numuneler, karşı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Kullanılan deney düzneği Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

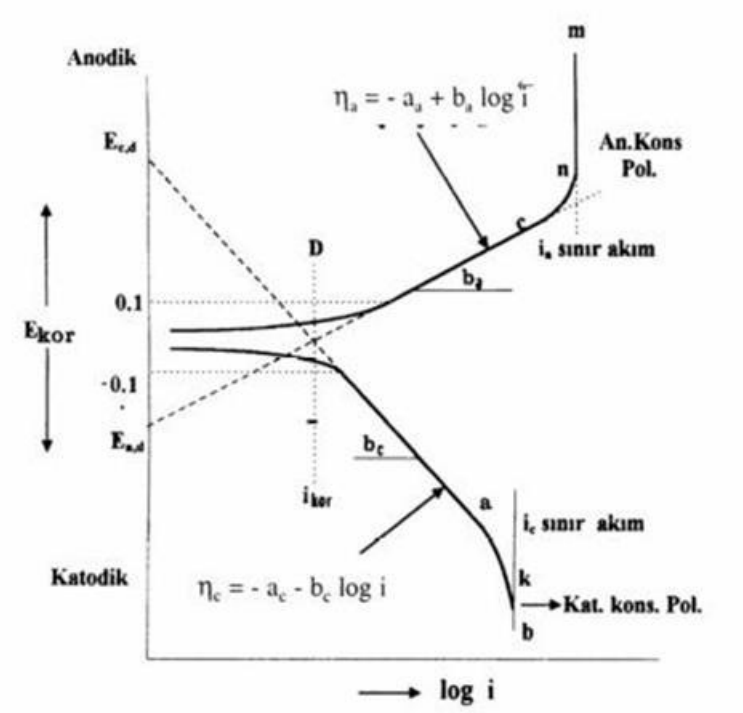


Şekil 5.7 Potansiyometre sistemi [54]

Karakterizasyon çalışmarında ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi kullanılmıştır.

5.2 Korozyon Çalışmaları

Pirinç alaşımlarının çinkosuzlaşma davranışını ve korozyon hızını belirlemek için potansiyometri yöntemi kullanılarak tafel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden hareketle alaşıma ait korozyon hızı belirlenmiştir. Şekil 5.8'de tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.8 Tafel eğrisinin ekstrapolasyonu [50]

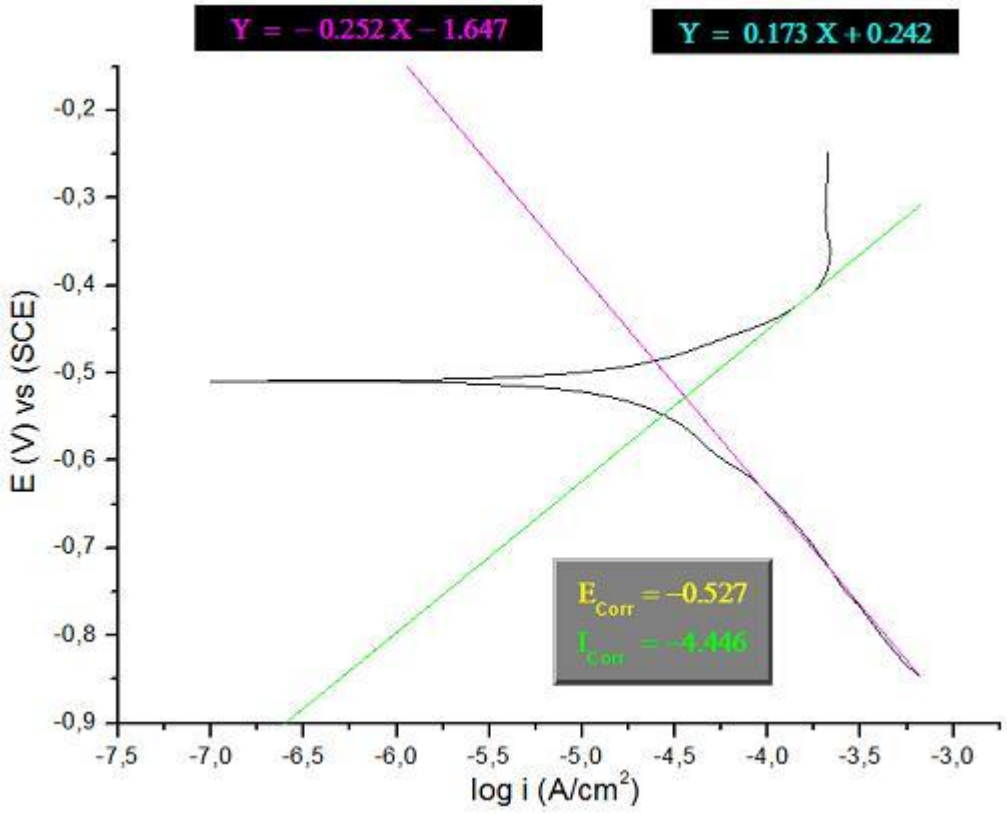
Tafel eğrilerinin lineer kısımlar ekstrapole edilerek korozyon potansiyeli (Ecorr) ve korozyon hızı (icorr) değerleri origin pro 8 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca program yardımıyla anodik ve katodik doğruların doğru denkleminden yararlanılarak polarizasyon direnci (Rp) Eşitlik 3.10 yardımı ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Diğer numuneler için de aynı eşitlikten yararlanılmıştır.

$$\text{i corr} = \frac{\beta a.\, \beta c}{2{,}303.\,(\beta a + \beta c)} \text{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad \text{Rp} = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

Tüm deneyler 1mv/s tarama hızında, -0,4V ve +0,2V potansiyel aralığında 1cm^2 yüzey alanı kullanılarak yapılmıştır. Her bir numune için 1 saat test süresi uygulanmıştır.

5.2.1 Kalay İçeren Numuneler ile Yapılan çalışmalar

MS 58 %1,21Sn içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9 MS 58 %1,21 Sn içeren alaşım için tafel eğrisi

Şekil 5.9'dan görüldüğü üzere MS 58 %1,21 Sn içeren alaşım için korozyon potansiyeli Ecorr: -0,527V olarak bulunmuştur. Korozyon hızını belirleyen Icorr ise grafik yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

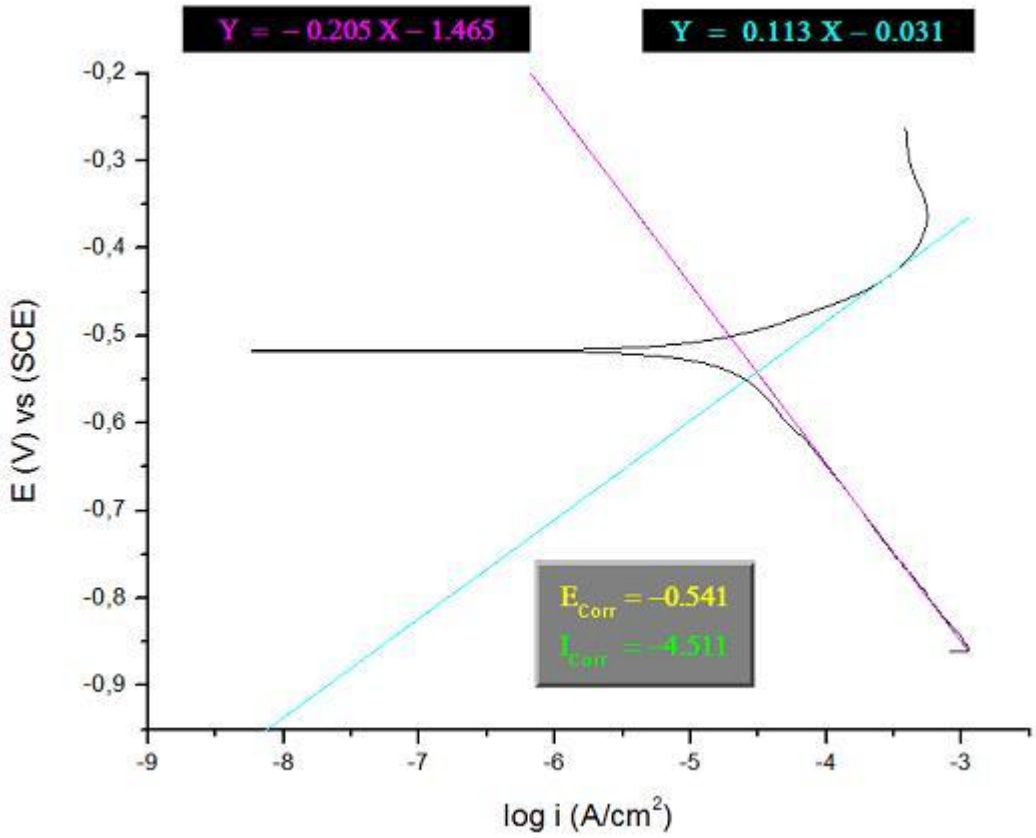
$$Icorr = 10^{-4,446} = 3,58.10^{-5}\ \mathrm{A/cm2}\ =\ 35,8\ \mu\mathrm{A/cm2}$$

Literatürde korozyon hızı için kullanılan birim genellikle $\mu A/cm^2$ olduğundan bulunan bu değer $\mu A/cm^2$'ye çevirilmiştir.

Polarizasyon direnci hesaplanırken ise yukarıdaki grafik yardımıyla elde edilen $Icorr$, $\beta a = 0,173$ ve $\beta c = -0,252$ değerleri başlık 5,2'de gösterilen polarizasyon direnci formülünde yerine konularak hesaplanmıştır.

Rp= 1184,61 $\Omega.cm^2$ olarak bulunmuştur.

MS 58 %2,42 Sn içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



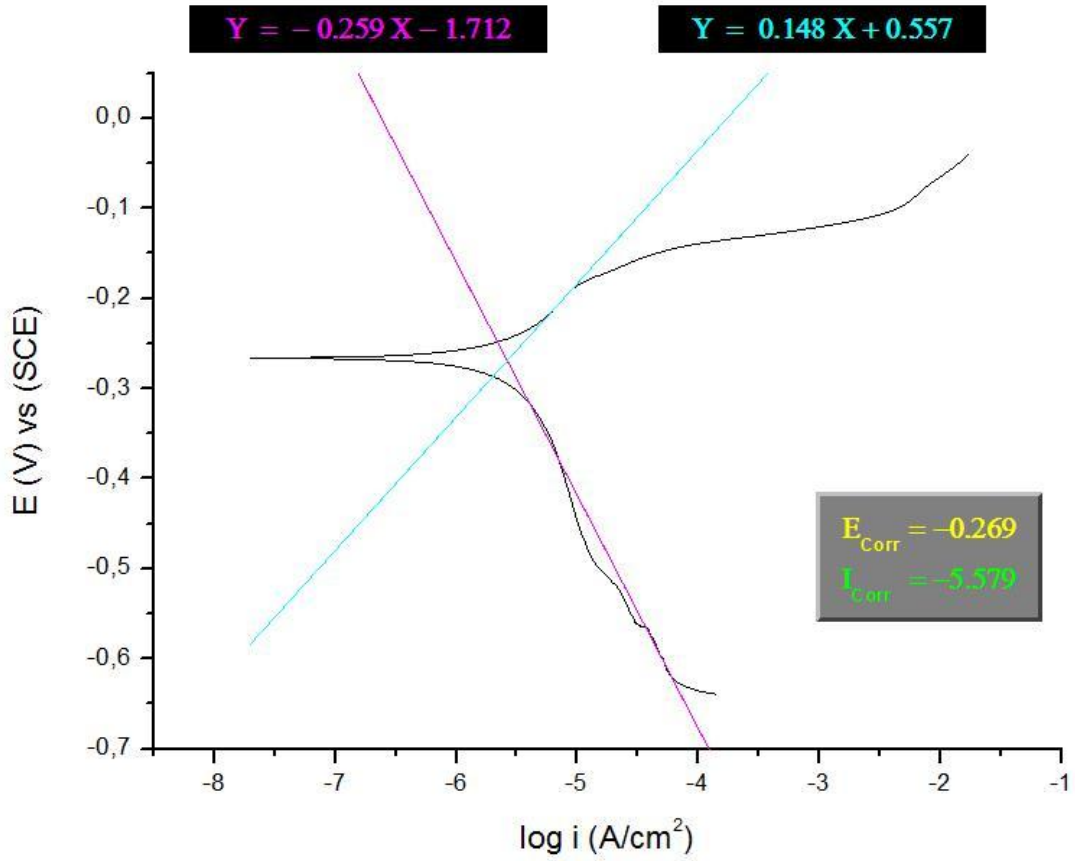
Şekil 5.10 MS 58 %2,42 Sn içeren alaşım için tafel eğrisi

MS 58 %2,42 Sn içeren alaşım için Ecorr değeri -0,541V olarak hesaplanmıştır. Korozyon hızını belirleyen Icorr değeri ve polarizasyon direnci olan Rp için yapılan hesaplamalar daha önceki alaşım için yapılan ile aynı şekilde yapılmıştır. Grafik yardımıyla Icorr ve Rp aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,511} = 3,083.10^{-5}$ A/cm^2 = 30,8 µA/cm^2

$$10^{-4,511} = \frac{(0,205.0,113)}{2,303.(0,205+0,113)} \text{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad \text{Rp} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 1025,91\ \Omega.\text{cm2}$$

MS 58 %3,65 Sn içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 MS 58 %3,65 Sn içeren alaşım için tafel eğrisi

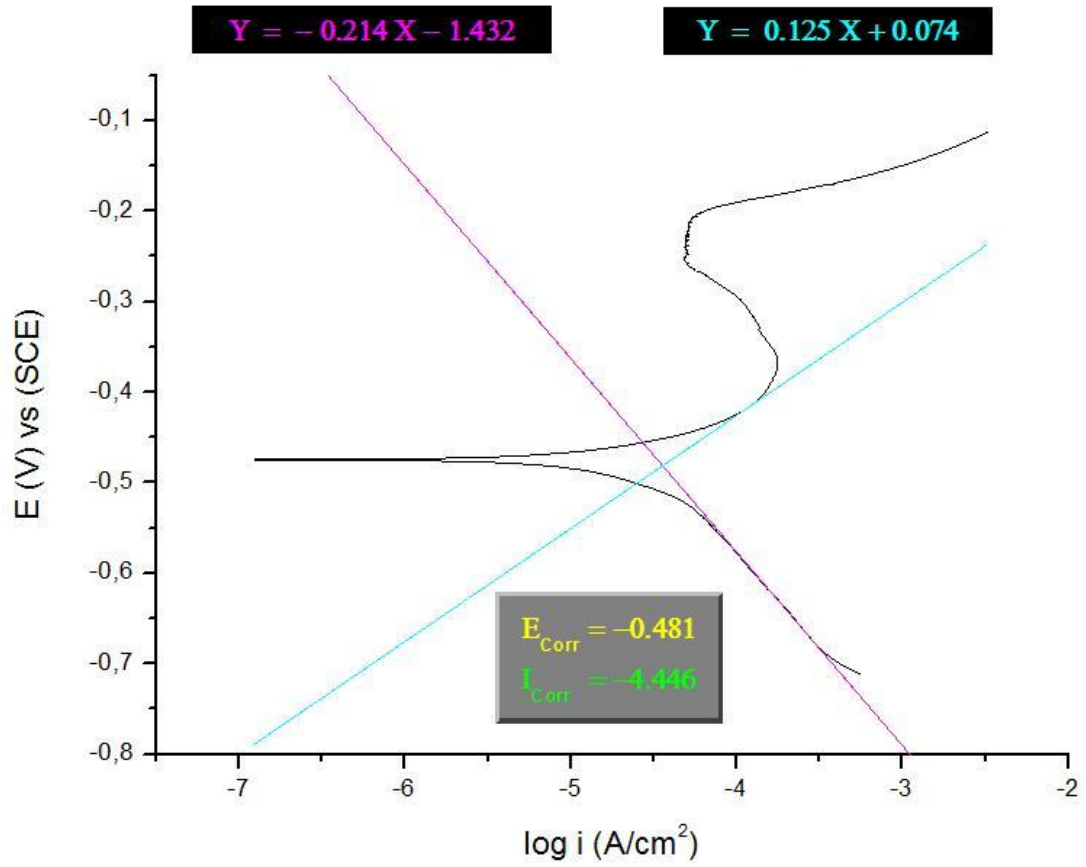
MS 58 %3,65 Sn içeren alaşım için Ecorr değeri diğerlerinde olduğu gibi grafikten direkt olarak okunarak -0,269 V olarak bulunmuştur. Diğer değerler ise aşağıdaki gibi hesaplanarak bulunmuştur.

$Icorr = 10^{-5,579} = 2,6363.10^{-6}$ A/cm^2 = 2,63 μA/cm^2

$$10^{-5,579} = \frac{(0,259.0,148)}{2,303.(0,259+0,148)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 15514,9\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

Değerlerden görüldüğü üzere bu alaşımda korozyon hızı düşmüş ve polarizasyon direncinde de oldukça bir artış gerçekleşmiştir.

MS 58 %4,07 Sn içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



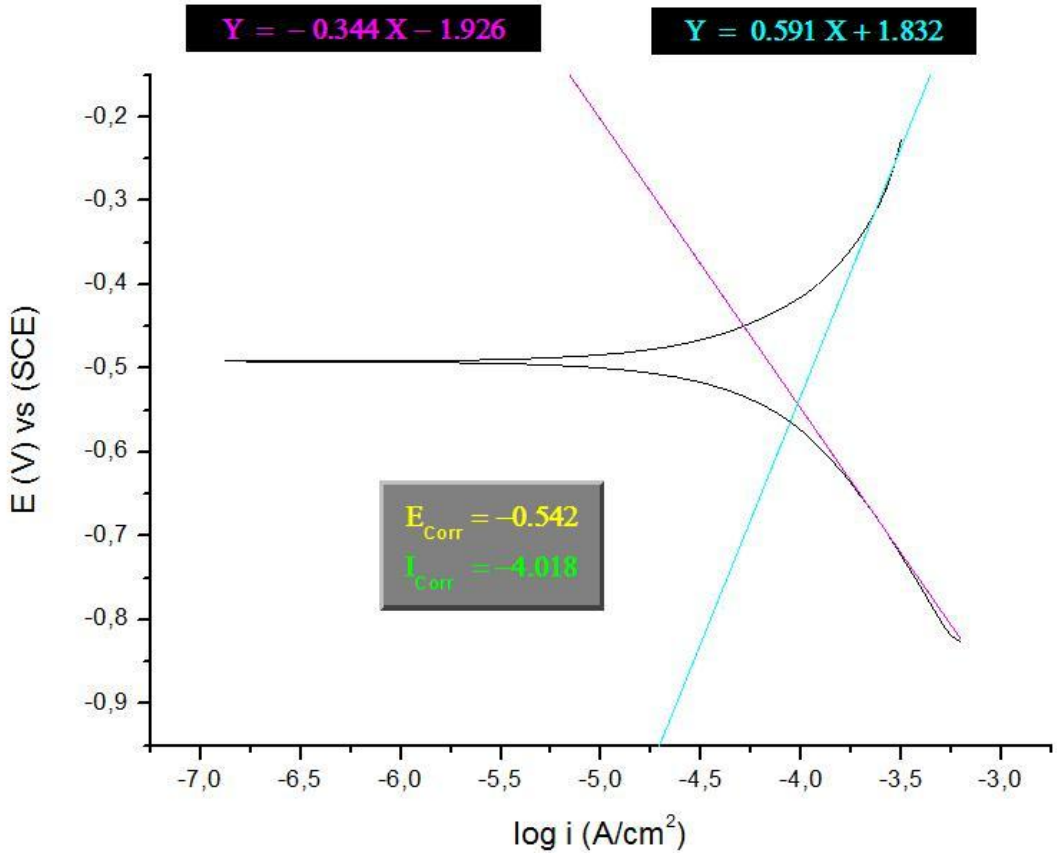
Şekil 5.12 MS 58 %4,07 Sn içeren alaşım için tafel eğrisi

MS 58 %4,07 Sn içeren alaşım için korozyon potansiyeli -0,481 V olarak grafikten okunmaktadır. Korozyon karakteristiğini anlamak için yapılan diğer hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$Icorr = 10^{-4,446} = 3,58096.10^{-5}$ A/cm^2 = 35,8 µA/cm^2

$$10^{-4,446} = \frac{(0,214.0,125)}{2,303.(0,214+0,125)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 957,077\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

MS 58 %5,23 Sn içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.13'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13 MS 58 %5,23 Sn içeren alaşım için tafel eğrisi

Kalay içeren numunelerin sonuncusu olan bu numune için korozyon potansiyeli grafikten -0,542 V olarak okunmuştur. Korozyon akımı ve polarizasyon direnci değerleri ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

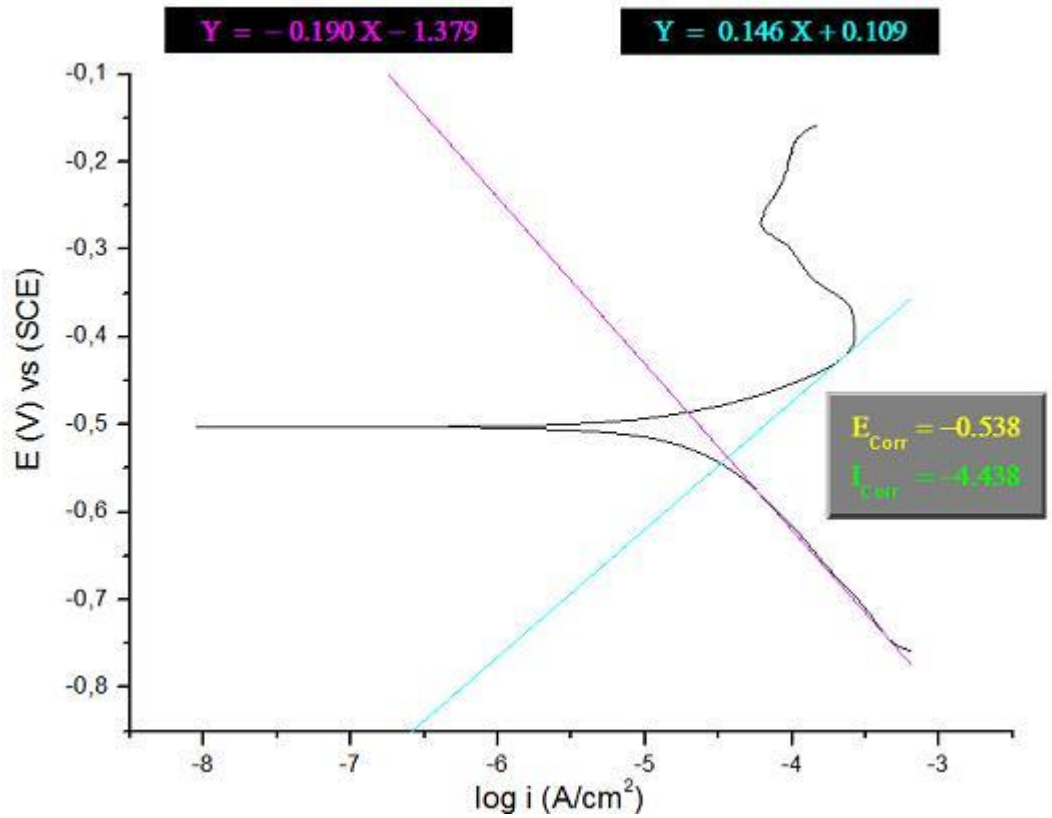
$Icorr = 10^{-4,018} = 9{,}59400.10^{-5}$ A/cm^2 = 95,9 µA/cm^2

$$10^{-4,018} = \frac{(0{,}344.0{,}591)}{2{,}303.(0{,}344 + 0{,}591)} \text{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad \text{Rp} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 984{,}52\ \Omega.\text{cm}$$

Tafel eğrileri baz alınarak kalay içeren pirinç alaşımlarının korozyon davranışlarını değerlendirmek gerekirse ortaya şu şekilde bir tablo ortaya çıkmıştır. Alaşım içindeki kalay miktarı %3,65 civarına kadar korozyon hızını azaltıcı yönde etki gösterirken bu değerden sonra ilave edilen kalay korozyon hızında artış meydana getirmiştir. %3,65 Sn değerine kadar yüzeyde oluşan pasif film tabakası korozyon hızının yavaşlatılmasında etkili olurken artan miktarlarda kalay yapı içinde çinko gibi davranarak çinkosuzlaşma hızının artmasına sebebiyet vermektedir.

5.2.2 Nikel içeren alaşımlar ile yapılan çalışmalar

MS 58 %1 Ni içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.14'de gösterilmiştir.



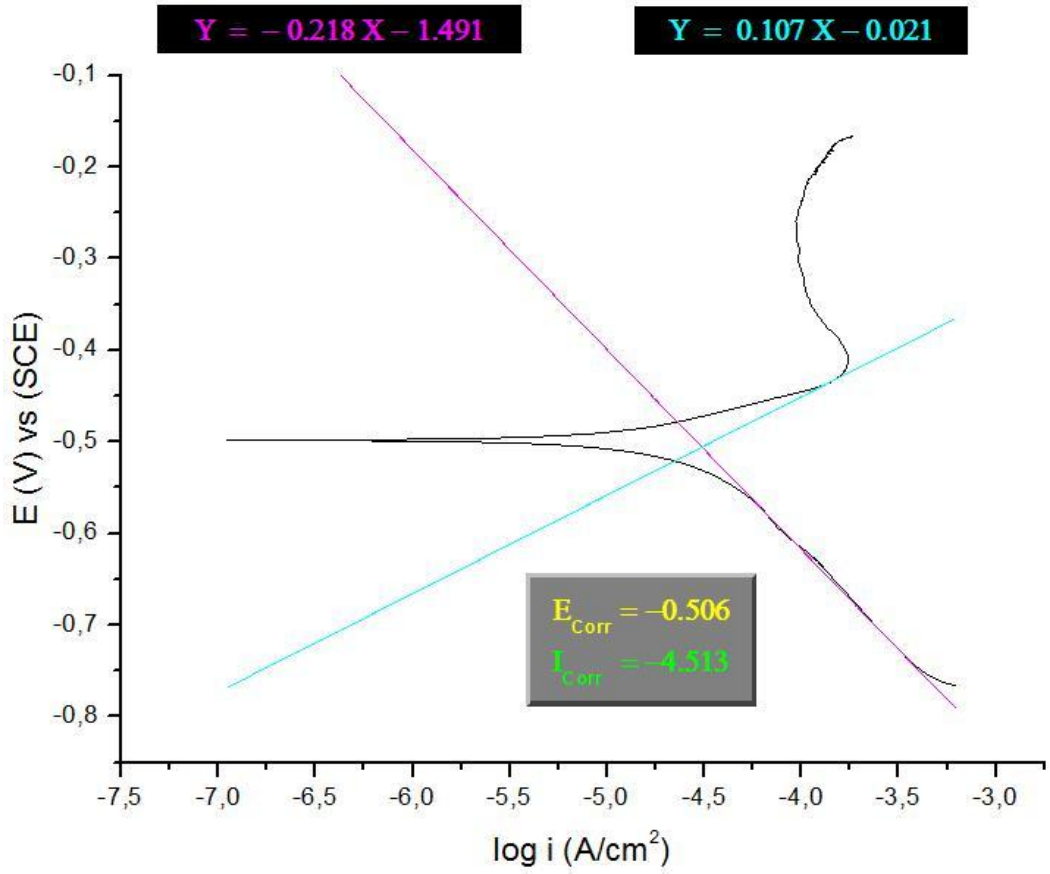
Şekil 5.14 MS 58 %1 Ni içeren alaşım için tafel eğrisi

Grafik incelendiğinde alaşıma ait korozyon potansiyelinin -0,538 V olduğu görülmektedir. Korozyon akımı ve polarizasyon direnci hesaplamaları ise aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$Icorr = 10^{-4,438} = 3,6475.10^{-5}$ A/cm^2 = 36,47 µA/cm^2

$$10^{-4,438} = \frac{(0,190.0,146)}{2,303.(0,190+0,146)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 982,9\ \Omega.\mathrm{cm}$$

MS 58 %2,15 Ni içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.15'de gösterilmiştir. Eğrinin lineer kısımlarının ekstrapole edilmesi ile korozyon potansiyeli ve korozyon akımı değerleri elde edilmiştir. Elde edilen doğru denklemlerindeki sabitler yardımı ile de polarizasyon direnci değeri Rp hesaplanmıştır.



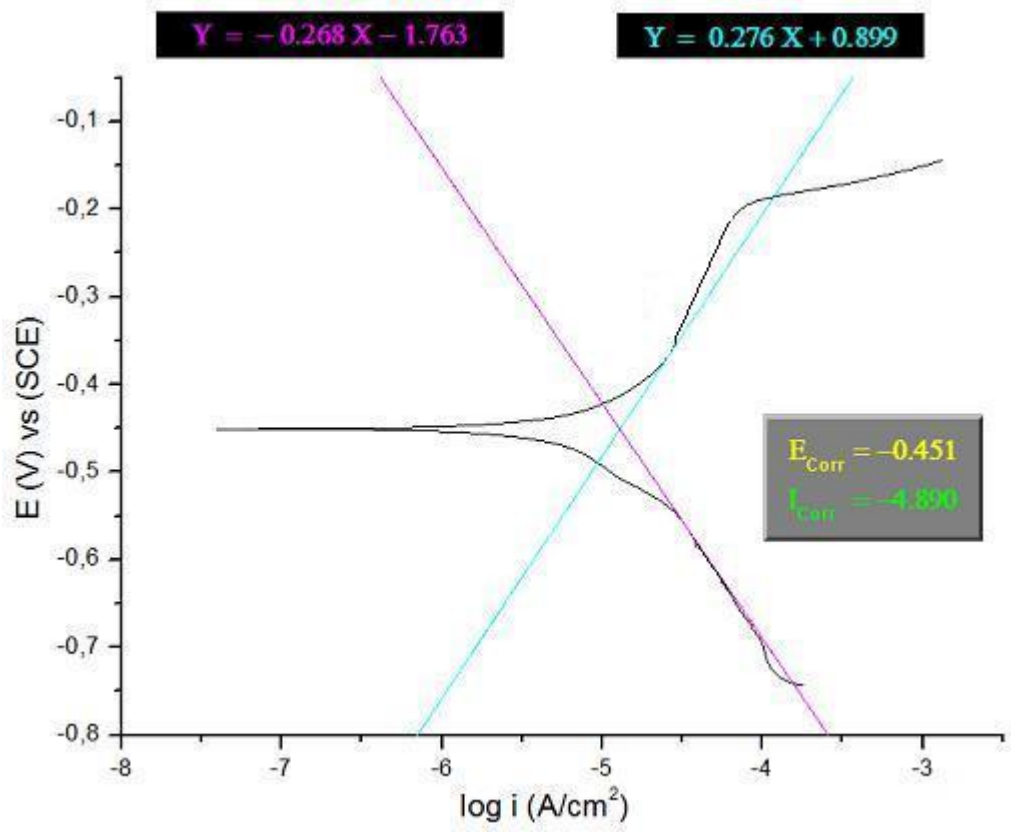
Şekil 5.15 MS 58 %2,15 Ni içeren alaşım için tafel eğrisi

%2,15 Ni içeren alaşım için korozyon potansiyeli değeri Ecorr, eğrilerin kesiştiği noktaların y eksenine değen noktası yani -0,506 V olarak bulunmuştur. Korozyon hızını anlamamızı sağlayan Icorr ve polarize olmaya karşı direnci gösteren polarizasyon direnci değerleri formüller yardımı ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,513} = 3,069.10^{-5}$ A/cm^2 = 30,69 μA/cm^2

$$10^{-4,513} = \frac{(0,218.0,107)}{2,303.(0,218+0,107)} \text{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad \text{Rp} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 1018,45\ \Omega.\text{cm2}$$

MS 58 %5 Ni içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Aynı ekstrapolasyon işlemi bu eğri içinde yapılmıştır. Korozyon potansiyeli Ecor, korozyon akımı Icor ve polarizasyon direnci Rp değerleri gerekli formüller kullanılarak hesaplanmıştır.



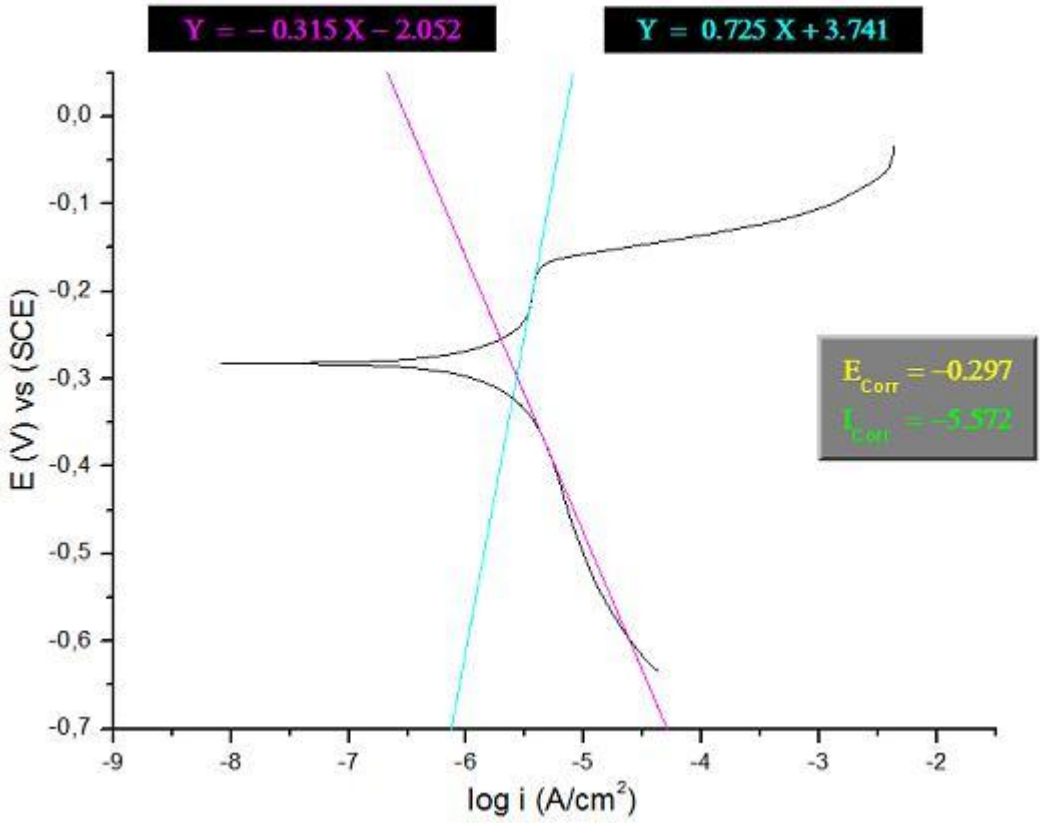
Şekil 5.16 MS 58 %5 Ni içeren alaşım için tafel eğrisi

%5 Ni içeren alaşım için korozyon potansiyeli -0,451 V olarak bulunmuştur. Korozyon karakteristiğini daha iyi anlamak için korozyon hızı ve polarizasyon direnci değerleri ayrı ayrı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,890} = 1,288.10^{-5}$ A/cm^2 = 12,88 μA/cm^2

$$10^{-4,890} = \frac{(0,268.0,276)}{2,303.(0,268+0,276)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 4583,9\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

MS 58 %6 Ni içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.17'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere nikel içeren alaşımlar içinde en düşük korozyon potansiyeli ve korozyon hızı % 6 Ni içeren alaşımda elde edilmiştir. Bu durumdan anlaşılacağı üzere pirinç alaşımlarının içinde nikel elementi eklenmesi ile birlikte korozyon dayanımında eklenen nikel miktarı ile doğru orantılı olacak şekilde bir artış meydana gelmeketedir.



Şekil 5.17 MS 58 %6 Ni içeren alaşım için tafel eğrisi

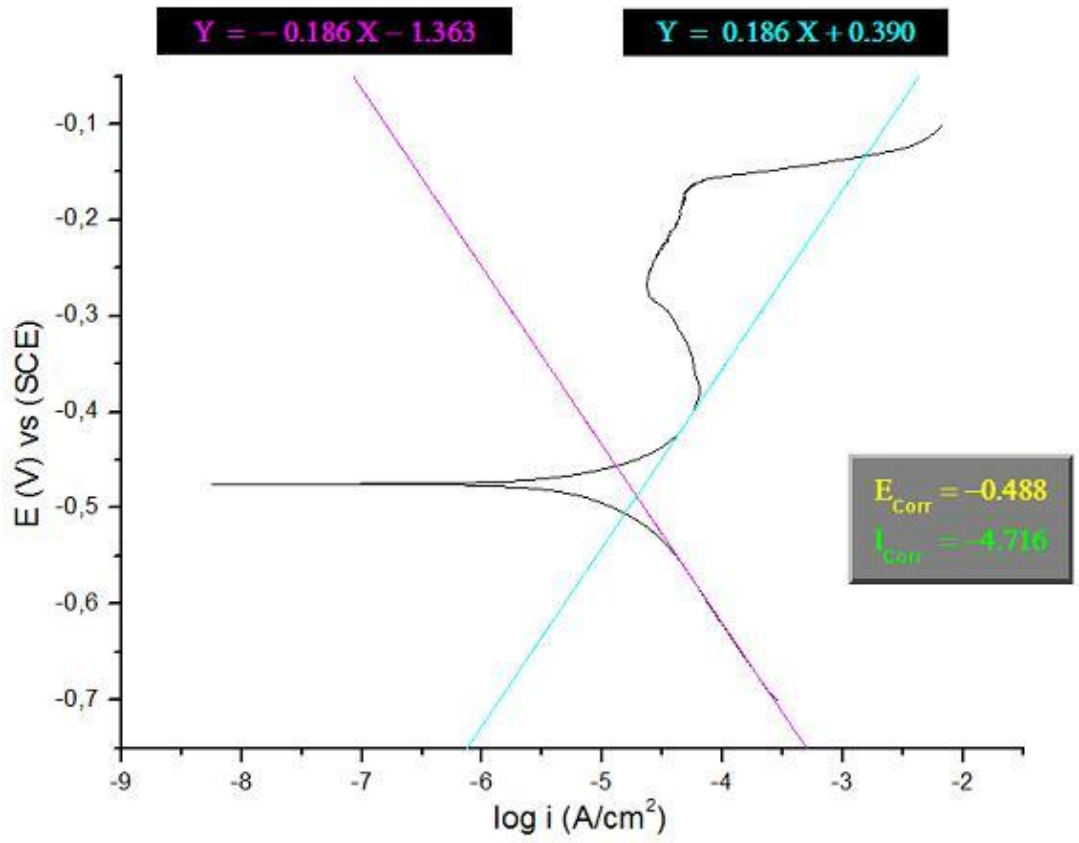
%6 Ni için yapılan çalışmalarda bu alaşıma ait korozyon potansiyeli -0,297 V olarak hesaplanılmıştır. Korozyon karakteristiğine ait diğer veriler aşağıda gösterilmiştir.

$Icorr = 10^{-5,572} = 2,67.10^{-6}$ A/cm^2 = 2,67 µA/cm^2

$$10^{-5,572} = \frac{(0,725.0,315)}{2,303.(0,725+0,315)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 35589,45\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

5.2.3 Aluminyum içeren numuneler ile yapılan çalışmalar

Alüminyum içeren alaşımlarda kalay ve nikel içeren alaşımlarda olduğu gibi %1 ile %5 aralığında alaşıma ilave edilmek sureti ile etkileri incelenmeye çalışılmıştır. MS 58 %1,29 Al içeren alaşım için elde edilen tafel eğrisi Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Önceki eğrilerde yapılan çalışmalar Şekil 5.18'de gösterilen tafel eğrisi içinde tekrarlanmıştır.



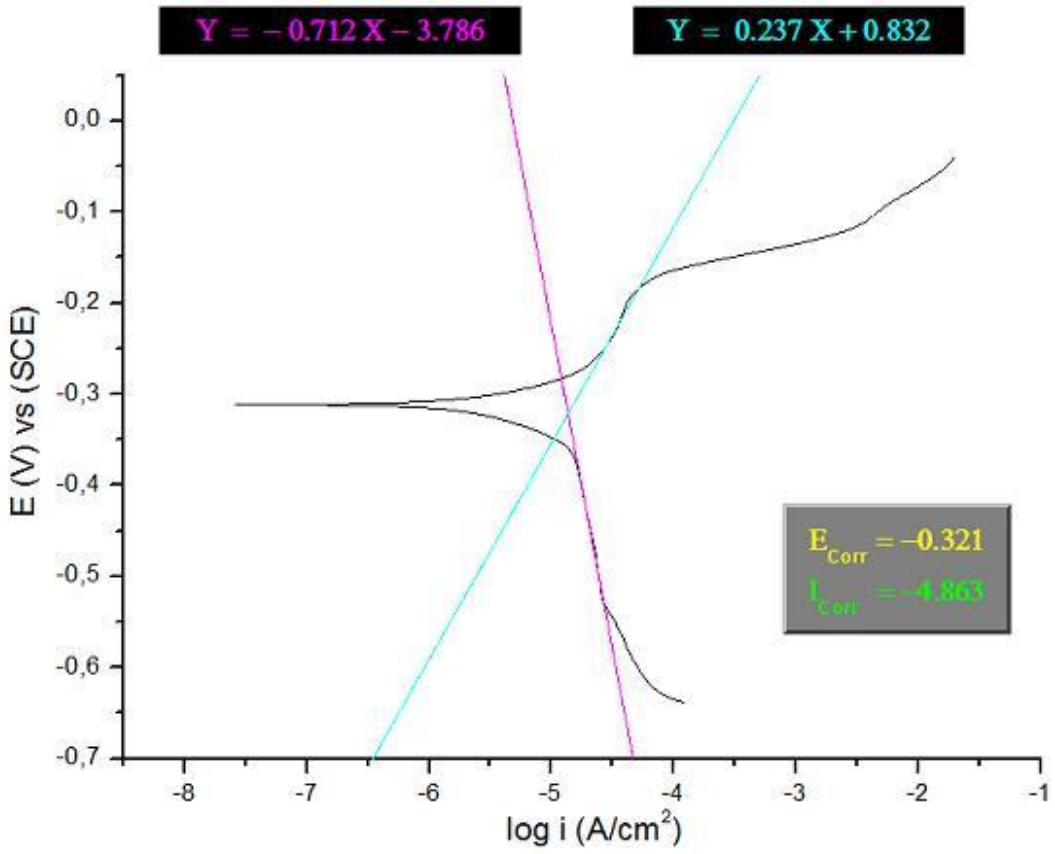
Şekil 5.18 MS 58 %1,29 Al içeren alaşım için tafel eğrisi

%1.29 Al içeren numune için korozyon potansiyeli -0,488V olarak hesaplanmıştır. Alaşıma ait korozyon potansiyeli ve polarizasyon direnci değerleri ise aşağıdaki formüller yardımı ile hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,716} = 1,92.10^{-5}$ A/cm^2 = 19,2 µA/cm^2

$$10^{-4,716} = \frac{(0,186.0,186)}{2,303.(0,186+0,186)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 2103,23\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

Alüminyum içeren alaşımların ikincisi olan MS 58 %2,42 Al içeren alaşıma ait tafel eğrisi Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Bu alaşım için korozyon potansiyeli Ecor değeri eğrinin lineer kısımlarının ekstrapole edilen kısımlarının y eksenini kestiği nokta olarak hesaplanmıştır. Korozyon hızının anlaşılmasında etkili olan korozyon akımı ise yine aynı şekilde ekstrapole edilen eğrilerin x eksenini kestiği noktnın logaritmasının alınması ile hesap edilmiştir. Polarizasyon direnci değeri için eğrilere ait denklemlerdeki sabitler formülde yerlerine konulmuştur.



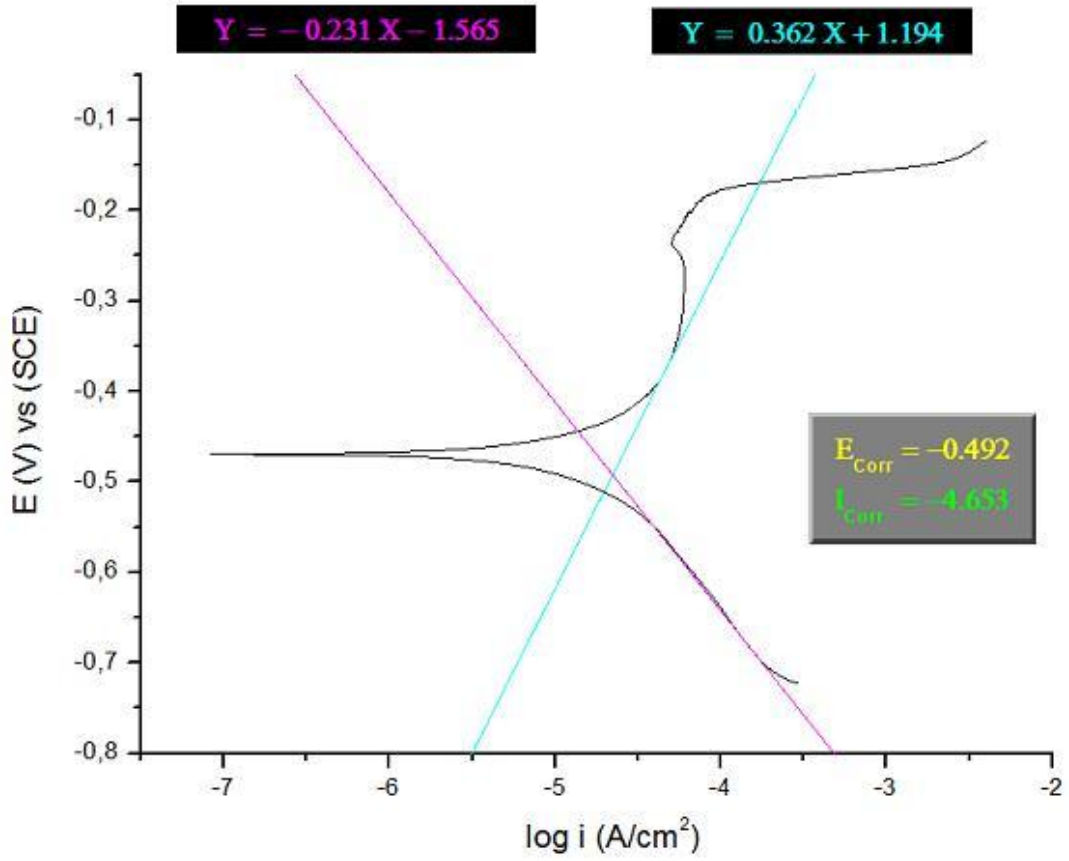
Şekil 5.19 MS 58 %2,42 Al içeren alaşım için tafel eğrisi

Yukarıdaki alaşım için korozyon potansiyeli tafel eğrisinden görüldüğü üzere -0,321 V olarak bulunmuştur. Alaşıma ait korozyon hızı ve polarizasyon direnci değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,863} = 1,37.10^{-5}$ A/cm^2 = 13,7 µA/cm^2

$$10^{-4,863} = \frac{(0,237.0,712)}{2,303.(0,237+0,712)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 5635,69\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

MS 58 %3 Al içeren alaşıma ait tafel eğrisi aşağıda Şekil 5.20'deki gibi elde edilmiştir. Önceki eğriler için yapılan korozyon potansiyeli, korozyon akımı ve polarizasyon direnci hesaplamaları bu eğri içinde yapılmıştır. % 3Al ilave edilmiş bu alaşımda korozyon hızı yeniden artma eğilimi göstermiştir. Korozyon potansiyeli değeri de daha negatif bir değere doğru yönelmiştir.



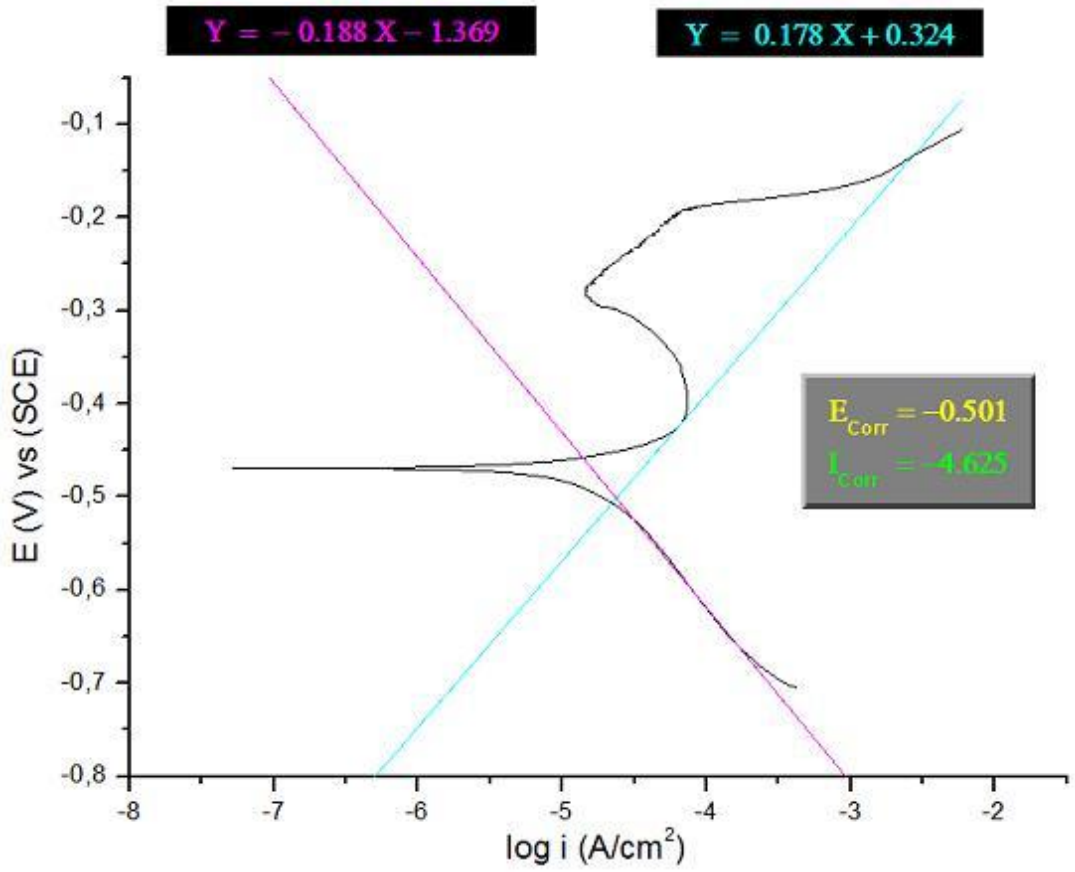
Şekil 5.20 MS 58 %3 Al içeren alaşım için tafel eğrisi

MS 58 %3 Al içerikli alaşıma ait korozyon potansiyeli yapılan deneyler sonucunda -0,492 V olarak bulunmuştur. Alaşımın korozyon davranışının anlaşılmasını sağlayan diğer parametreler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,653} = 2,22.10^{-5}$ A/cm^2 = 22,2 µA/cm^2

$$10^{-4,653} = \frac{(0,231.0,362)}{2,303.(0,231+0,362)} \text{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 2758,15\ \Omega.\text{cm2}$$

MS 58 %4,53 Al içeren alaşıma ait tafel eğrisi aşağıda Şekil 5.21'deki gibi elde edilmiştir. Şekil 5.21'den elde edilen verilerden görüldüğü gibi alüminyum içeren numunelerde %2,42Al değerinden sonra alüminyum ilavesi korozyon davranışlarında olumsuz bir etki ortaya koymuştur.



Şekil 5.21 MS 58 %4,53 Al içeren alaşım için tafel eğrisi

Şekil 5.21'den görüleceği üzere alaşımın korozyon potansiyeli ekstrapolasyon eğrilerinin kesiştiği noktanın y eksenini kestiği değer olan -0,492V olarak bulunmuştur. Korozyon hızını belirleyen korozyon akımı ve polarizasyon direnci değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$Icorr = 10^{-4,625} = 2,37.10^{-5}$ A/cm^2 = 23,7 µA/cm^2

$$10^{-4,625} = \frac{(0,188.0,178)}{2,303.(0,188+0,178)} \mathrm{x} \frac{\Delta I}{\Delta E} \qquad Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = 1675,15\ \Omega.\mathrm{cm2}$$

5.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Korozyon deneylerinini tamamlanmasının ardından sonuçların değerlendirilmesi ve karakterize edilmesi adına atomik absorbsiyon spektrofotometresi, SEM ve EDS cihazları ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.3.1 Çinkosuzlaşma faktörünün belirlenmesi

Potansiyometre sistemi ile korozyon deneylerinin yapılmasının ardından her numune için deney solüsyonundan 100 ml örnek alınarak çözeltiye geçen bakır ve çinko miktarları AAS cihazı ile belirlenerek alaşımlara ait çinkosuzlaşma faktörleri aşağıdaki formül ile belirlenmiştir.

Z= (Zn/Cu)solüsyona geçen / (Zn/Cu) alaşımdaki

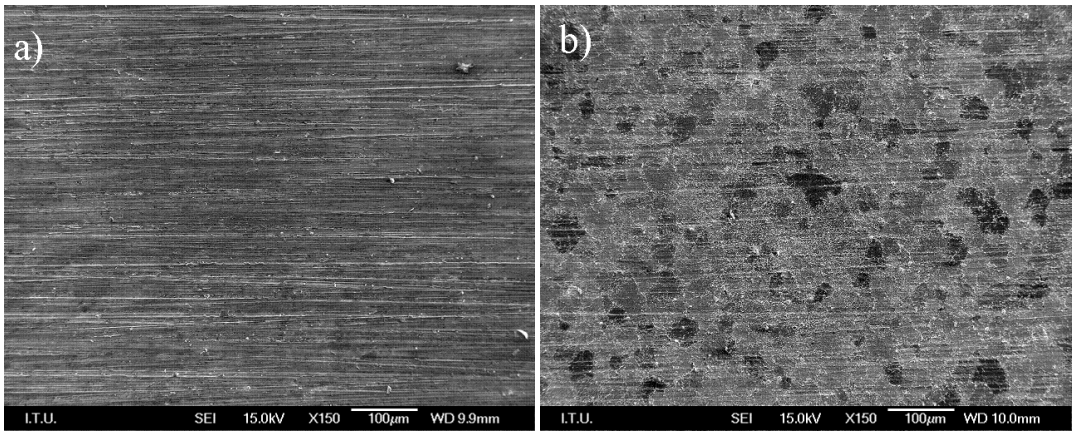
AAS cihazı ile çözeltiye geçen miktarlar mg/lt cinsinden okunarak aşağıda Çizelge 5,3'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Çözeltiye geçen bakır ve çinko miktarları

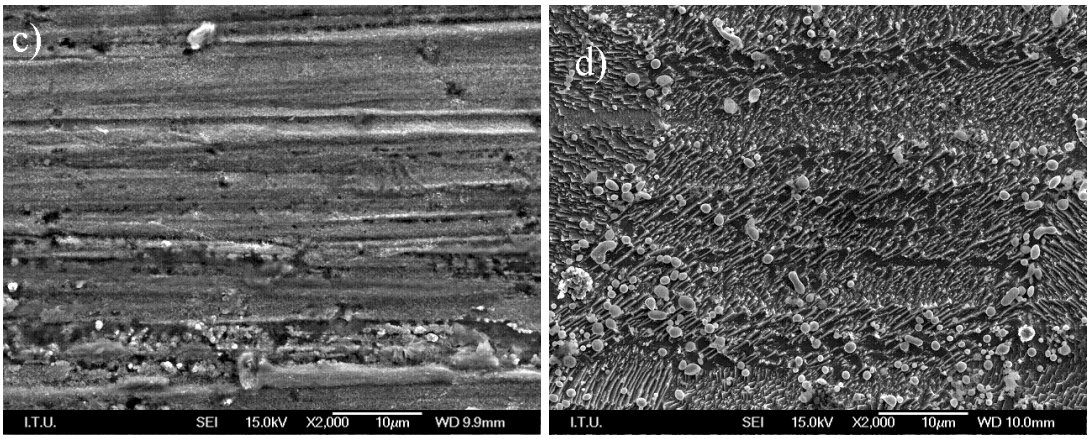
Alaşım tipi	**Cu (mg/lt)**	**Zn (mg/lt)**	**Z**
%1,21Sn	0,33	0,14	0,69
%2,42 Sn	0,2	0,05	0,42
%3,65 Sn	0,24	0,04	0,31
%4,07 Sn	0,055	0,04	1,26
%5,23 Sn	0,049	0,04	1,408
%1,29 Al	0,070	0,06	1,324
%2,42 Al	0,067	0,058	1,281
%3Al	0,06	0,069	1,521
%4,33Al	0,06	0,067	1,84
%1Ni	0,08	0,03	0,6
%2,15Ni	0,065	0,02	0,53
%5 Ni	0,05	0	0
%6Ni	0,05	0	0

5.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan çalışmalar

AAS ile yapılan analizlere müteakiben taramalı elektron mikroskobu ile alaşımların yüzeyi, korozyon durumunda ve korozyon tabakasının kaldırılması durumunda ayrı ayrı incelenmiştir. Korozyon tabakasının kaldırılması işleminde kromik asit çözeltisi kullanılmıştır. SEM çalışmalarında %2.42Al, %3.65Sn ve %5 Ni numuneleri 150X ve 1500X büyütmede incelenmişlerdir. Şekil 5.22'de MS 58 %2,42 Al içeren numuneye ait korozyon tabakası kaldırılmadan önce çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.

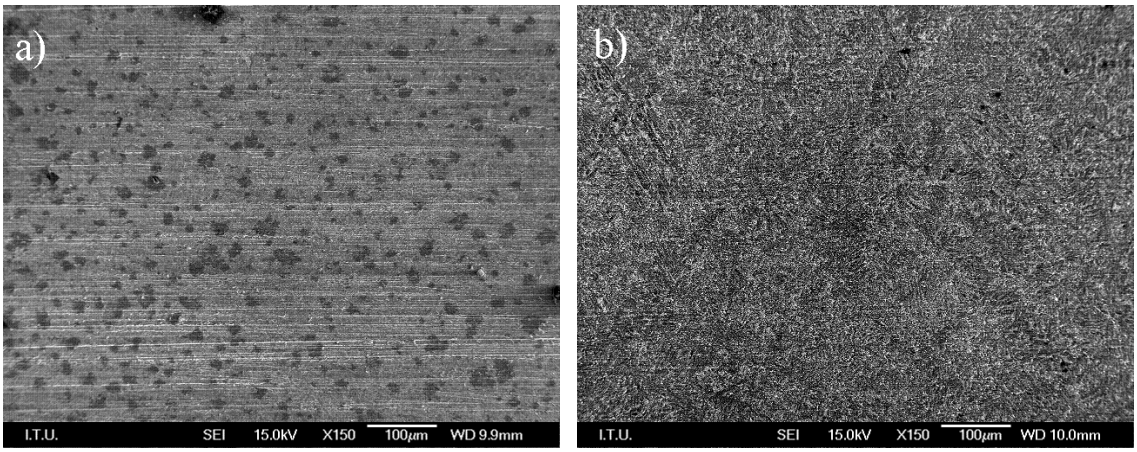


Şekil 5.22 MS 58 %2,42 Al alaşımına ait SEM görüntüleri (150X) (a) Korozyon durumunda (b) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra

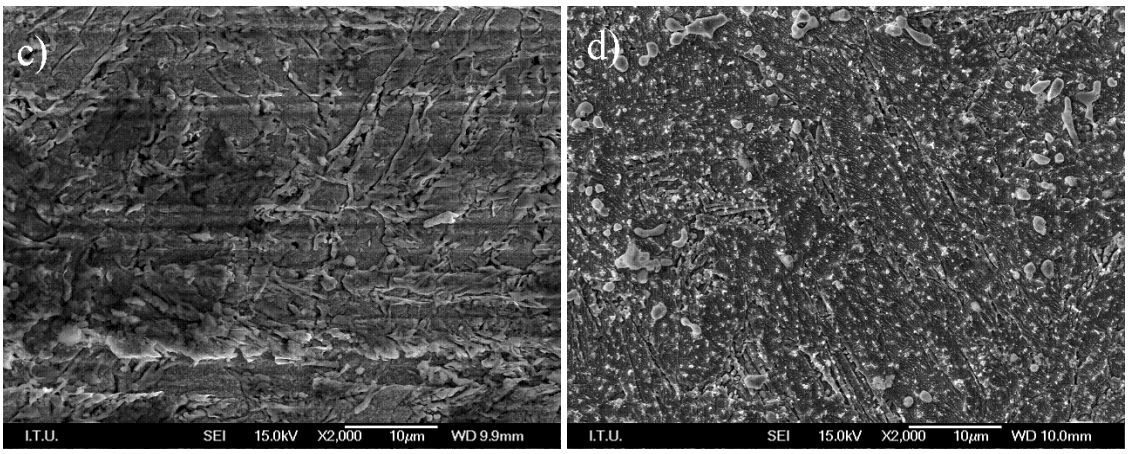


Şekil 5.23 MS 58 %2,42 Al alaşımına ait SEM görüntüleri 1500X (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra

%3,65 Sn içeren numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te gösterilmiştir.



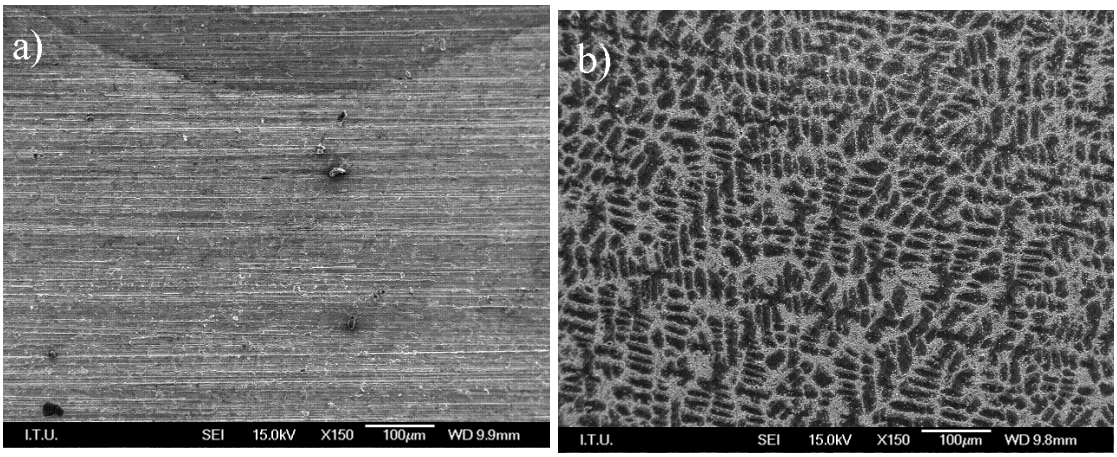
Şekil 5.24 MS 58 %3,65 Al alaşımına ait SEM görünütüleri (150X) (a) Korozyon durumunda (b) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra



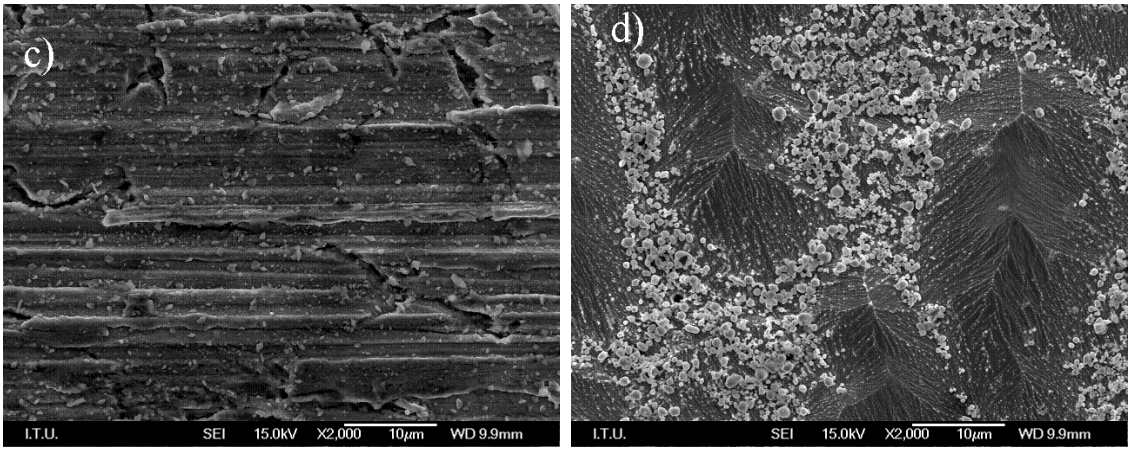
Şekil 5.25 MS 58 %3,65 Al alaşımına ait SEM görüntüleri (1500X) (c) Korozyon durumunda (d) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra

Yukarıdaki görüntüler %2,42 Al içeren numunenin görüntüleri ile kıyaslandığında yapıda korozyondan kaynaklı hasarın daha az olduğu dikkati çekmektedir. Her iki yapınında korozyon tabakası kaldırılmasından sonraki görüntüleri incelendiğinde klorür içeren yapıların aluminyum içeren numunenin yüzeyinde koyu siyah renkle görülen hasarlar bıraktığı görülmektedir.

Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de %5 Ni alaşımına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde nikel içeren alaşımda da kurşun taneciklerini çözünmeden kaldığı görülmektedir. Nikelli numunede tane sınırları net olarak belli olmaktadır. Yüzey görüntüsü kalay içeren numune ile kıyaslandığında daha iyi durumdadır.



Şekil 5.26 MS 58 %5 Ni alaşımına ait SEM görünütüleri (150X) (a) Korozyon durumunda (b) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra

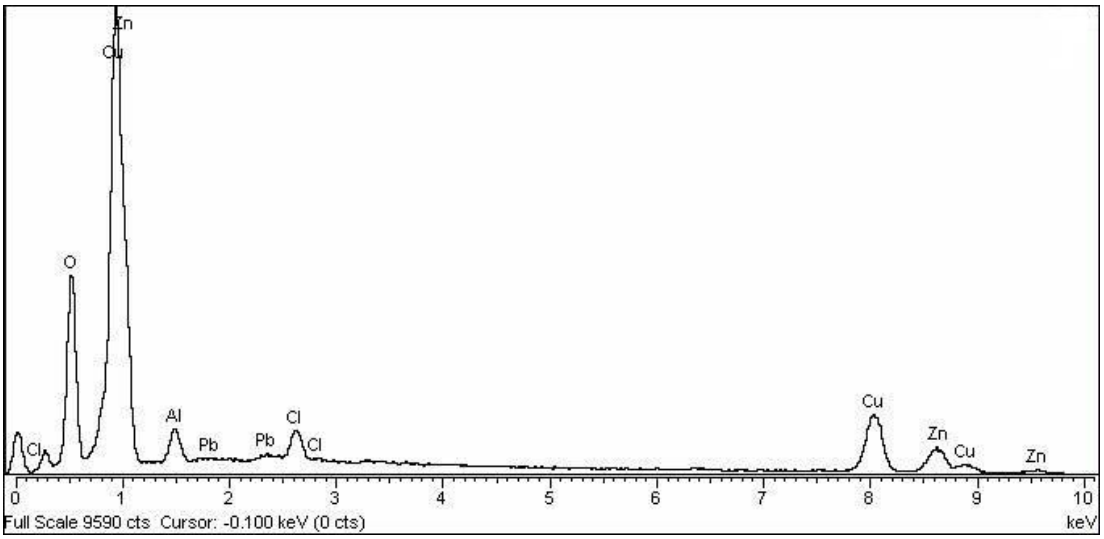


Şekil 5.27 MS 58 %5 Ni alaşımına ait SEM görünütüleri (150X) (a) Korozyon durumunda (b) Korozyon tabakasının kaldırılmasından sonra

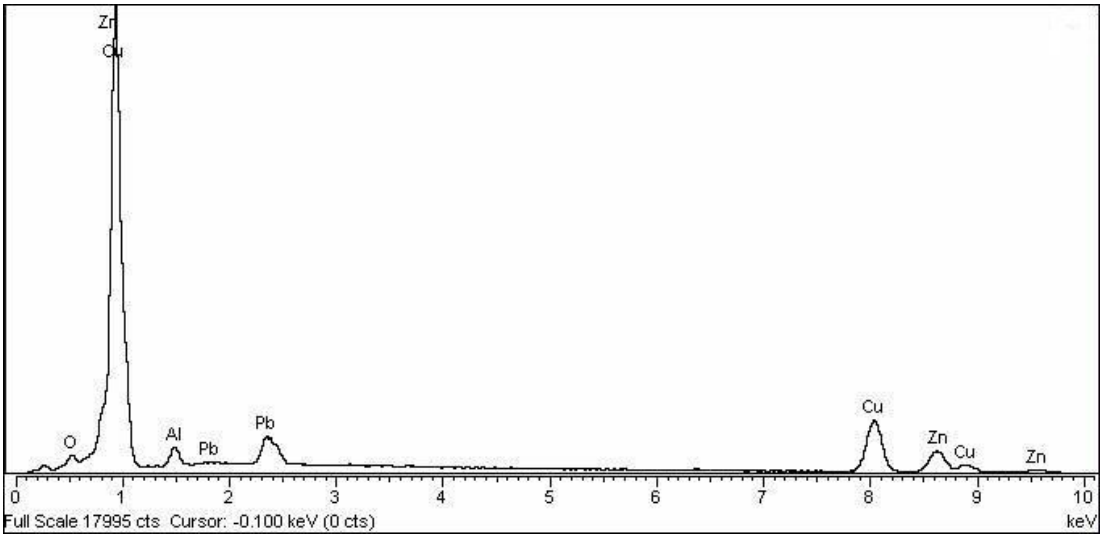
Nikel içeren numune, kalay içeren numuneye ait mikroyapı görüntüsü gibi kompakt bir yapı sergilemektedir. Al içeren alaşımda olduğu gibi korozyon sonrası yüzeyde çukurcuklu bir yapı görülmemektedir.

5.3.3 EDS çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için, aynı numuneler EDS analizleri ile desteklenmiştir. Aşağıdaki şekillerde numunelere ait EDS analizleri korozyon durumunda ve korozyon sonrası durumda ayrı ayrı inceleme yapılmıştır

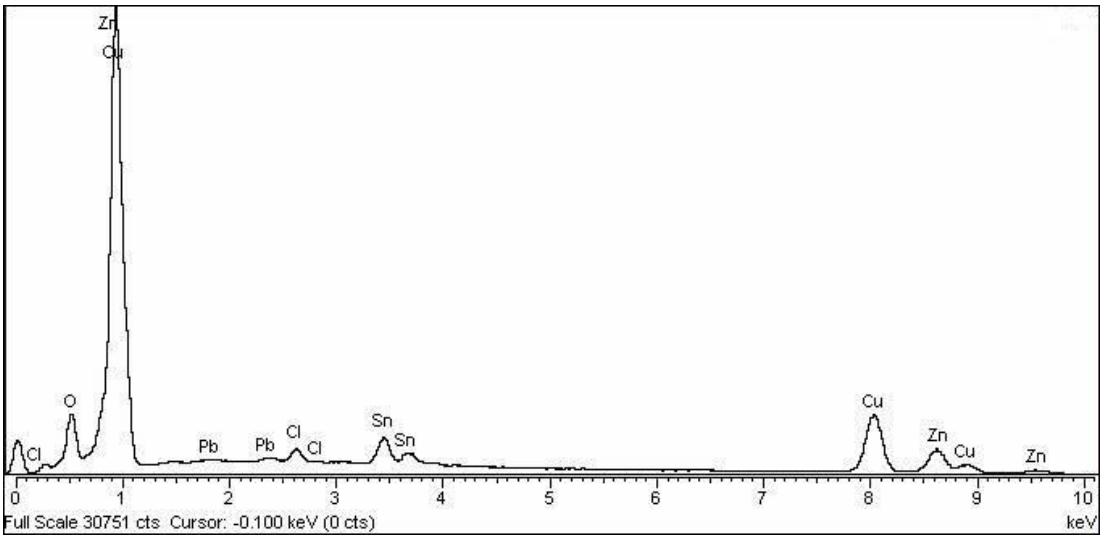


Şekil 5.28 %2,42 Al Korozyon durumunda EDS analizi

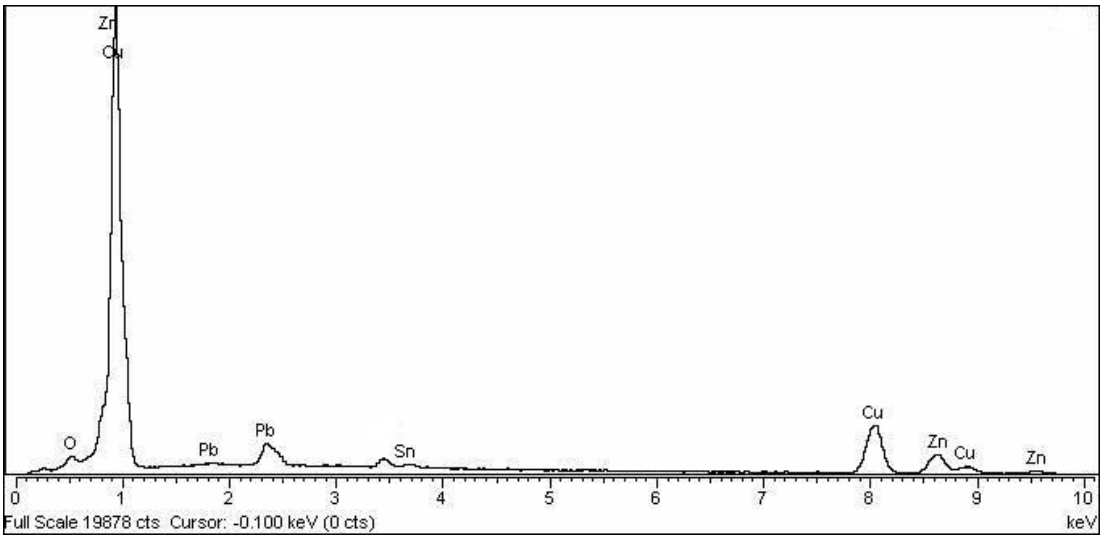


Şekil 5.29 %2,42 Al Korozyon tabakasının temizlenmesi sonrası EDS analizi

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi analizlerde bakır ve çinko pikleri ağırlık olarak görülmektedir. Bunun nedeni alaşımın ana elementlerinin bakır ve çinko olmasıdır. Fakat Şekil 5.28'de görülen Cl ve O pikleri deney ortamı olan %3,5 NaCl içeren tuzlu su çözeltisinin pirinç numune üzerinde oluşturduğu korozyon tabakasınının bir sonucudur. Numune yüzeyindeki korozyon tabakası kromik asit çözeltisi ile temizlenip saf su ile durulandıktan sonra çekilen EDS analizinde ise bu piklere rastlanılmamaktadır. Bu durum Cl ve O elementlerinin korozyon tabakası içinde yer aldığını göstermektedir. Dolayısıyla Cl ve O pikleri kuvvetli olan alaşımlar daha çok korozyona maruz kalmıştır denilebilir.



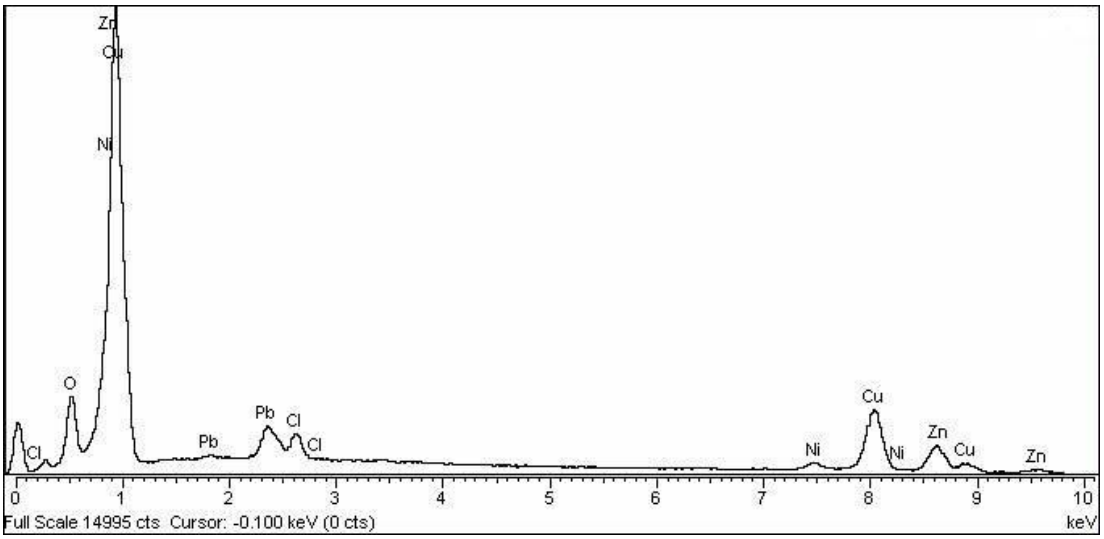
Şekil 5.30 %3.65 Sn Alaşımına ait korozyon durumdaki EDS analizi



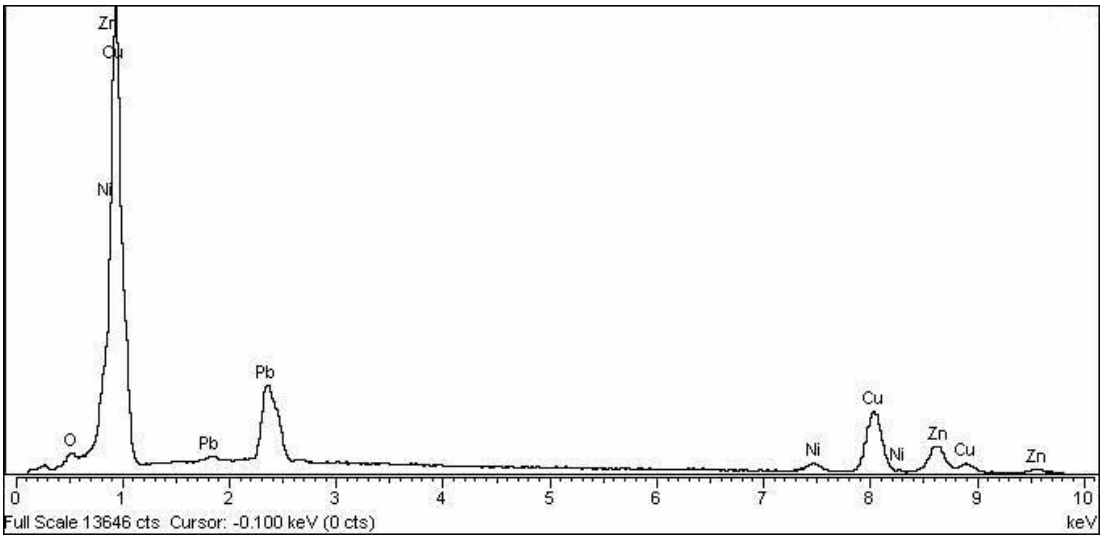
Şekil 5.31 %3.65 Sn Korozyon tabakası temizlendikten sonraki EDS analizi

Kalay içeren alaşımın EDS eğrileri, aluminyum içeren numune ile benzerlik göstermekle birlikte klor ve oksijen pikleri incelendiğinde pik şiddetlerinin aluminyum içeren numuneye göre daha az olduğu görülmektedir. Bu durum kalay içeren numunenin korozyon dayanımının aluminyum içeren numuneye göre daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'de %5Ni içeren numuneya ait EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 5.32 %5 Ni Alaşımına ait korozyon durumdaki EDS analizi

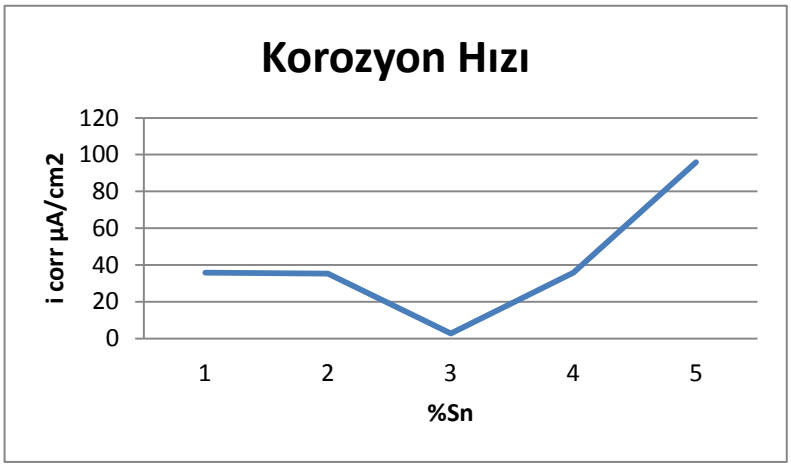


Şekil 5.33 %5 Ni Korozyon tabakası temizlendikten sonraki EDS analizi

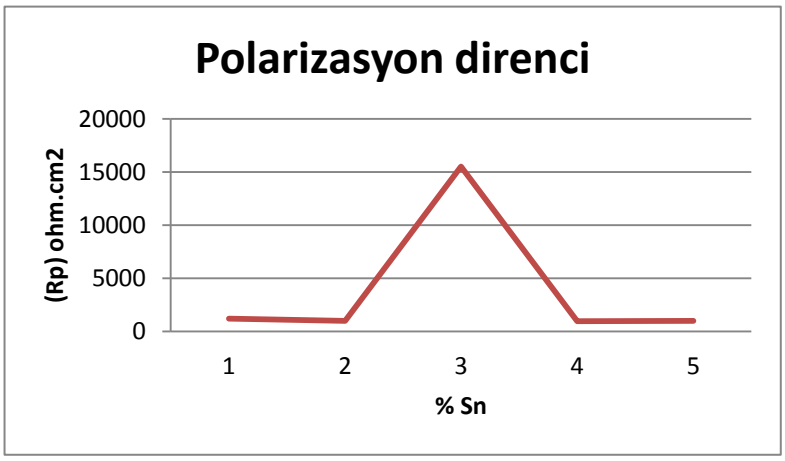
Nikel içeren alaşıma ait analizler incelendiğinde ise klor içeren piklerin şiddetinin aluminyum içeren numune ile yakınlık göstermesi, korozyon deneyleri sonunda korozyon hızlarının birbirine yakın çıkması ile ilişkilidir. Kalay içeren alaşımın ise korozyon hızı %5Ni ve %2,42 Al içeren numunelere göre daha düşük bir değerdedir. EDS analizleri incelendiğinde %3,65Sn içeren numunenin klor ve oksijen pikleri %5Ni ve % 2,42 Al içeren numuneye nazaran daha küçük pikler yapmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI

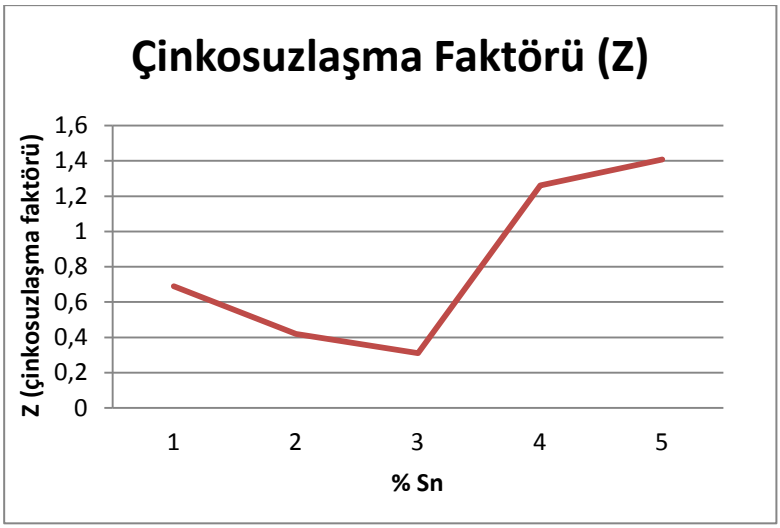
Yapılan korozyon deneyleri ve karakterizasyon çalışmaları neticesinde kalay içeren pirinç alaşımlarında çinkosuzlaşma davranışı %1-%3,65 arasında azalma gösterirken bu değerden fazla ilave edilen kalay miktarı çinkosuzlaşma hızını arttırıcı etki göstermektedir. Kalay içeren numunelere ait korozyon hızı, çinkosuzlaşma faktörü ve polarizasyon direncini gösteren grafikler Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Korozyon hızı % Sn ilavesi ilişkisi

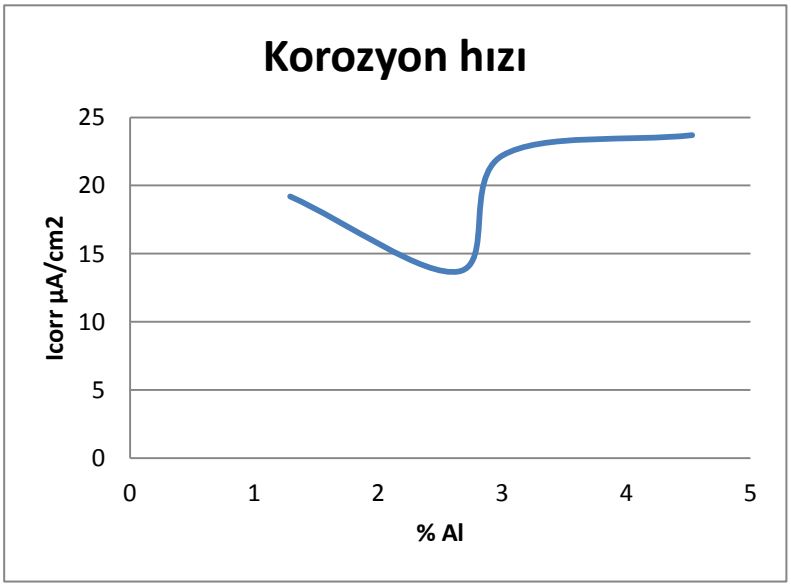


Şekil 6.2 Polarizasyon direnci ile % Sn arasındaki ilişki

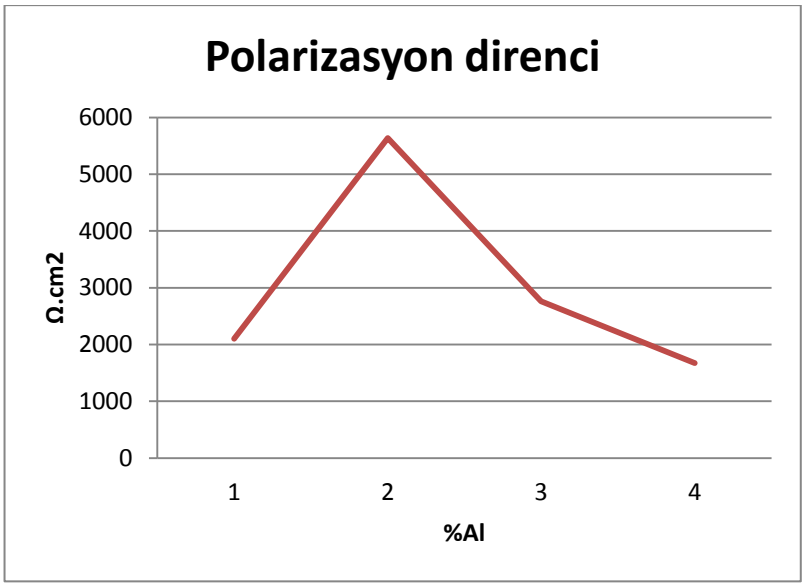


Şekil 6.3 Çinkosuzlaşma faktörü ve % Sn arasındaki ilişki

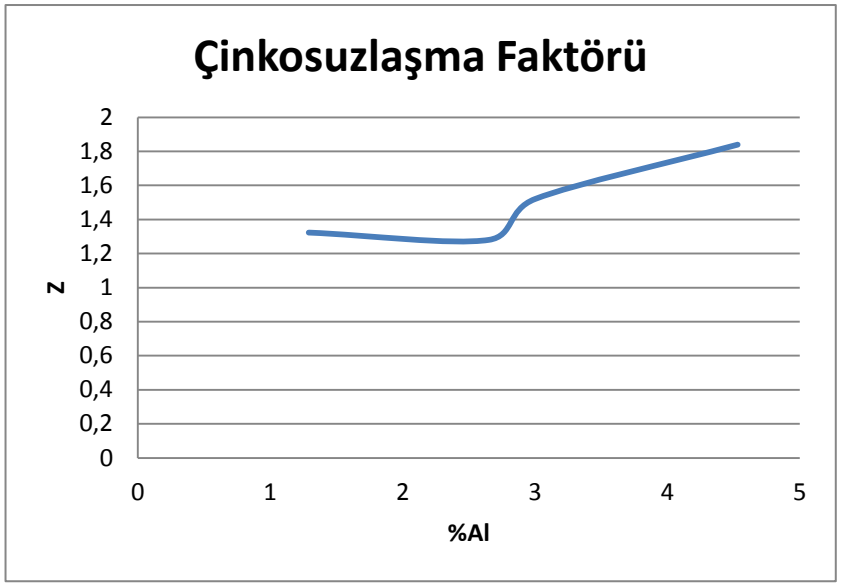
Aluminyum içeren alaşımlar, kalay içeren alaşımlar ile benzer korozyon davranışları göstermesine karşılık performans olarak kalay içeren numuneler kadar başarılı olamamışlardır. %2,42 Al ilavesine kadar korozyon hızında bir azalma görülürken bu değerden sonraki ilaveler korozyon davranışında bir iyileştirme gösterememiştir. Aluminyum içeren numunelere ait korozyon verileri Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.4 Korozyon hızı ile % Al arasındaki ilişiki

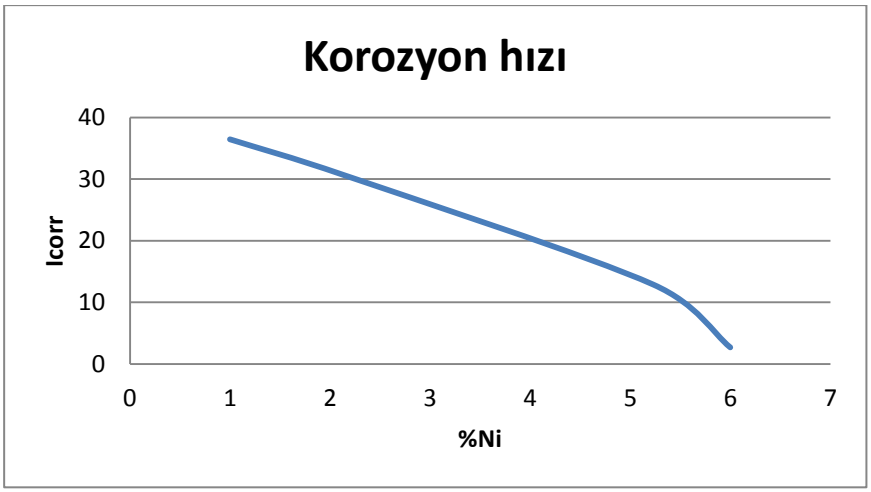


Şekil 6.5 Polarizasyon direnci % Al arasındaki ilişki

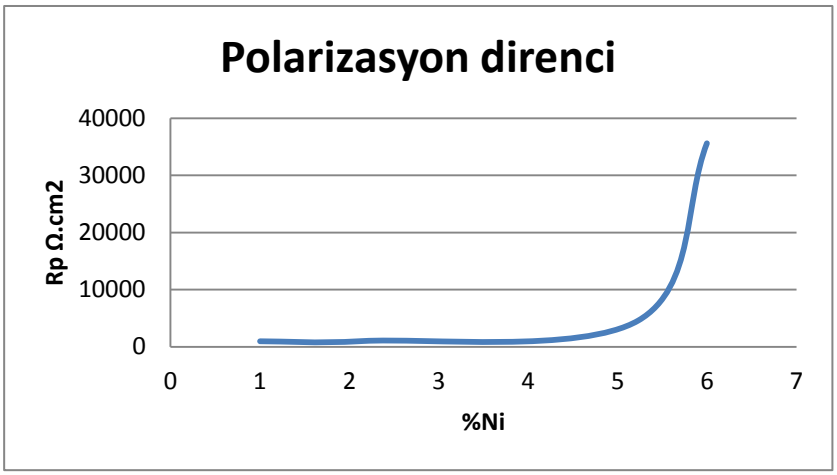


Şekil 6.6 Çinkosuzlaşma faktörü ile % Al arasındaki ilişki

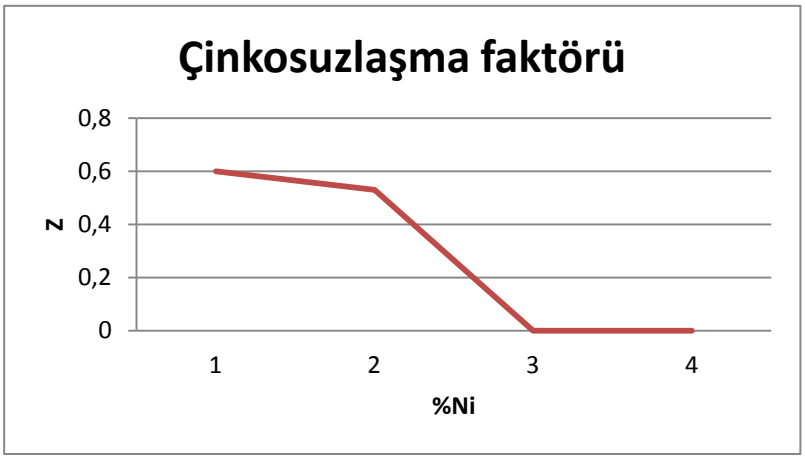
Nikel içeren alaşımlar, kalay ve aluminyum içeren alaşımlara gore daha istikkrarlı bir davranış sergilemişlerdir. Alaşım içindeki nikel miktarının artması ile birlikte korozyon hızında azalma meydana gelirken, alaşımın korozyona karşı polarizasyon direncinde artma gözlenmektedir. Artan nikel miktarı ile birlikte çinkosuzlaşma faktörü de doğru orantılı olarak bir azalma eğilimi göstermektedir. Nikel ile yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkan sonuçlar grafikler halinde Şekil 6.7, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da gösterilmiştir.



Şekil 6.7 Korozyon hızı ile % Ni arasındaki ilişki



Şekil 6.8 Polarizasyon direnci ile % Ni arasındaki ilişki



Şekil 6.9 Çinkosuzlaşma faktörü ile % Ni arasındaki ilişki

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Numunelere ait sonuçlar toplu olarak Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Numunelere ait toplu deney sonuçları

MS 58	Ecorr (V)	İcorr (µA/cm^2)	Rp (Ωcm^2)	Z faktörü
%1,21Sn	-0,527	35,8	1184,61	0,69
%2,42Sn	-0,512	35,3	992,24	0,42
%3,65Sn	**-0,269**	**2,63**	**15514,9**	**0,31**
%4,07Sn	-0,481	35,8	957,077	1,26
%5,23Sn	-0,542	77,8	984,52	1,408
%1,29Al	-0,488	19,2	2103,23	1,324
%2,42Al	**-0,321**	**13,7**	**5635,69**	**1,281**
%3Al	-0,492	22,2	2758,15	1,521
%4,33Al	-0,501	23,7	1675,15	1,84
%1Ni	-0,538	36,4	982,9	0,6
%2,15Ni	-0,506	30,69	1018,45	0,53
%5Ni	-0,451	12,88	4583,9	0
%6Ni	**-0,297**	**2,67**	**35589,45**	**0**

Yukarıdaki çizelgede yapılan deney sonuçlarının daha iyi irdelenebilmesi adına bütün numunelere ait korozyon karakteristikleri gösterilmiştir. Koyu renkle belirtilen numuneler en iyi sonuçları gösteren alaşım türleri olarak göze çarpmaktadır. Yukarıdaki bilgiler ışığında değerlendirmeler yapmak gerekirse;

1. %3,65Sn içeren numunede görülen korozyon hızı nikel içeren numunede %6'lık bir ilave ile elde edilmiştir. Bu açıdan ele alındığında çinkosuzlaşmayı durdurma adına kalay ile alaşımlandırma, nikel ile alaşımladırmaya gore daha efektif görünsede polarizasyon direnci ve çinkosuzlaşma faktörleri incelediğinde nikel ilave edilmiş alaşımın polarizasyon direnci kalay ilave edilenin yaklaşık iki katı değerindedir. Aynı durum çinkosuzlaşma faktörleri kıyaslandığında da ortaya çıkmaktadır. %6 Ni içeren numunede AAS ile yapılan analizler sonucunda alaşımdan çözeltiye herhangi bir çinko geçişinin olmadığı tespit edilmiştir.

2. Aluminyum içeren alaşım türleri ise %2.42 Al değerine kadar çinkosuzlaşma üzerinde etkili olurlarken bu değerden sonra tıpkı kalay ilaveli alaşımlarda olduğu gibi çinkosuzlaşmaya olumsuz olarak etki etmişlerdir. Bu duruma neden olarak ise; aluminyum ve kalay alaşım elementlerinin alaşım yapısına çinkoyu arttıracak şekilde geçmeleri sebep olarak gösterilebilir. Dolayısıyla yapıda çinko miktarının yükselmesi ile birlikte alaşım beta tipi pirinç alaşımı gibi davranmaya başlamış ve çinkosuzlaşma hızında artış meydana gelmiştir.

3. Nikel içeren numunelerde ise bu durum, kalay ve aluminyum içeren alaşımlara göre tam tersi şekilde sirayet etmiştir. Nikel ilavesi, alaşım içine bakır miktarını arttıracak şekilde geçerek pirinç alaşımının alfa tipi (bakırı yüksek) pirinç gibi davranmasını sağlamıştır.

4. Çinkosuzlaşmayı önleme adına %6 Ni içeren alaşım türü arsenik ilave edilmiş DZR tipteki pirinçlere alternatif olarak kullanılabilecek korozyon özellikleri göstermesine rağmen maliyet faktörü ele alındığında arsenikli pirinç, %6 Ni içeren alaşıma nazaran oldukça ön plana çıkmaktadır.

5. %3,65 Sn içeren numunenin çinkosuzlaşma hızı oldukça düşük olmasına rağmen, kalay elementinin de nikel kadar pahalı olması bu alaşımında kullanımını sınırlayıcı bir etken olarak ortaya çıkarmaktadır.

6. %2,42 Al içeren alaşım türü ise arsenikli pirince alternatif olabilecek korozyon özellikleri gösterememiştir.

Öneriler;

Bu çalışmada kalay, aluminyum ve nikel elementlerinin alaşımlara teker teker değişik yüzdelerde ilave edilerek tek başına olan etkileri araştırılmıştır.

Pirinç alaşımlarına nikel, aluminyum ve kalay alaşım elementi olarak birlikte değişik yüzdelerde katılarak çinkosuzlaşma daha düşük yüzdelerde durdurulabilir. Bu durum maliyet faktörünü aşağıya çekerek her ne kadar arsenikli pirinç kadar uygun olmasa da sağlık faktörü adına kullanılabilir nitelikte ticari bir ürün elde edilebilir.

Üçlü alaşımlama dışında bu alaşımları ikili kombinasyonları değişik yüzdelerde denenilerek sinerjistik bir etki meydana getirip getirmedikleri bir başka çalışma konusu olabilir.

KAYNAKLAR

[1] Koçak, H., 2006, Bakır Alaşımları El Kitabı, Sağlam Metal, Yonca Ajans, offset Matbaacılık 3.Baskı Yayın No:6

[2] Arslan, O., 2006, Bakır Sektör Profili, *İstanbul Ticaret Odası*.

[3] D.P.T, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001, Metal Madenler Alt komisyonu, *Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 975-19-2861-3*.

[4] Hapçı, G., 2008, Elektrometalurjik Yöntemle Metalik Bakır ve Bakır- Çinko Alaşım Tozlarının Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[5] Market Survey on Copper, 2011, Mineral Economic Division Indian Bureaou of Mines, Nagpur.

[6] Yazan, H.A., Akar, A., Özmerih, L., 2006, Bakır ve Bakır Ürünlerinin Kullanım Alanları, *Maden Tetkik Arama Enstitüsü Teknoloji Şubesi*.

[7] M.E.B, 2011, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Metalurji Teknolojisi, Pirinç Alaşımları 521DKM034, Ankara,Türkiye

[8] Ahmad, Z., 2008**,** Principles of Corrosion Engineeringt and Corrosion Control, Chapter 4 Types of Corrosion Materials and Environments, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Saudi Arabia**.**

[9] ASM HandBook Volume 13, Corrosion and Corrosion Control, p:278

[10] Sequeira, C.A.C., 2011, Copper and Copper Alloys, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal.

[11] Davies, D.D., Chem Dip App., MIM., 1993 A Note on The Dezincificationof Brass and The Inhibiting Effect of Elemental Additions, *Copper Development Association Inc*., 260 Madison Avenue New York 10016, U.S.A

[12] Zhang, Y.,2009, Dezincification and Brass Lead Leaching in Premise Plumbing Systems, Effect of Alloy, Physical Conditions and Water Chemistry, *Master of Science in Environmental Engineering*, Blacksburg, Virginia.

[13] Kepsutlu, B.N., 2009, Pirinçte Çinkosuzlaşma ve Frenleyici Elementlerin Etkisi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bitirme Projesi.

[14] Bakır ve Bakır Alaşımlarının İşlenebilirliği, 2011, *Sarbak Metal A.Ş Yayını*, Çerkezköy, Tekirdağ

[15] Sarı Metal Pirinç, 2010, *Sarbak Metal A.Ş Yayını*, Çerkezköy, Tekirdağ.

[16] Açma, M.E., Kişisel Görüşme 26 Temmuz 2013.

[17] Şentürk, B.S., 2007, Pirinç Alaşımlarının Ekstrüzyonunda Meydana Gelen Üretim Hatalarının Tespiti, Nedenleri ve Çözüm Yolları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[18] Tekin, E., 1984, Demirdışı Metaller ve alaşımlarının Uygulamalı Optik Metalografisi,II.Baskı, Yayın No:101, Orta Doğu Teknik Üniversitesi,Ankara.

[19] Url-1 *<http://copper.org>. Erişim 15 Ekim 2013*.

[20] Url-2 *<http://foto.internetara.com/?a=usturlap&id=125987>.Erişim 4 Aralık 2013*

[21] Kesici, T., 2006**,** %70Cu-%30 Zn Pirinç Alaşımlarında Tav Parametrelerinin Derin Çekilebilirliğe Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Anabilim Dalı.

[22] Url-3 <http:/copper.org/resources/properties/microstructures/brasses.html> *Erişim 4 Aralık 2013*

[23] Url-4 *<http://copper.org./resources/properties/microstructures/images/D1 0.75 mm JPG>. Erişim 26 Ekim 2013*.

[24] Açma, M.E, Yazan, A., Giray, M., 2013(baskıda), Pirinç El Kitabı, *Orjinal Metal A.Ş Yayını*, Hadımköy, İstanbul

[25] Url-5 *<http://metalurji.org.tr./dergi/dergi155/d155 4548pdf>. Erişim 4 Aralık 2013*

[26] Konuş, M.T., 2005, Aluminyum-Bakır-Silisyum Alaşımlarının Sulu Ortamlardaki Korozyonuna Lantanitlerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[27] Aksüt, A.A., 1982, İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizması, *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi 249-18.*

[28] M.E.B, 2011, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Kimya Teknolojisi, Korozyon ve Katodik Koruma, Ankara,Türkiye.

[29] Aksoy, D., Aras, D., Batar, B., 2010, Korozyon, Bitirme Projesi, Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

[30] Şendenel, E., 2004, Katodik Koruma, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi.

[31] Akgül, F.B., 2008, Galvanik Korozyon, Korozyon Projesi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[32] Erden, S., Değertekin, M.C, 2004, Korozyon ve Katodik Koruma, Argem Ltd. Şti., Kocaeli EMO Şubesi.

[33] Url-6 <http://corrosion-doctors.org/Forms-Erosion/erosion.htm> .Erişim 4 Aralık 2013

[34] Url-7 <http://coppervcanada.ca/publications/pubis97-02/pubis9702.html.> Erişim 4 Aralık 2013

[35] Url-8 <http://www.georgesbasement.com/Microstructures/specimen05.htm>. Erişim 30 Kasım 2013

[36] National Physical Labaratory, 2000, Guides to Good Practice in Corrosion Control, Stress Corrosion Cracking. Alındığı Yer (<http://www.npl.co.uk./upload/pdf/stress.pdf>.) Erişim 30 Kasım 2013.

[37] Url-9 <http://haddemetal.com.tr/Download/Korozyon.pdf> Erişim 30 Kasım 2013.

[38] Muratoğlu, S., 2008, Pirinç'in Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu, Yüksek Lisans Tezi , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[39] Oğuz, B., 1990, Demirdışı Metallerin Kaynağı, Oerlikon Yayınları.

[40] Mclntyre, P.J., Mercer, A.D., 2010, Corrosion Testing and Determination of Corrosion Rates, *Revision of the Third Edition article 19,1 by P. McIntyre and A. D. Mercer, volume 2, pp 19:3–19:118, 2010 Elsevier B.V.*

[41] Stern, M., Geary, A.L.J, 1957, Discussion of Electrochemical Polarization, A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J Electrochem.Soc., 104, 56-63*

[42] Üneri, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, *Korozyon Derneği, 3-4 s, 122-127s,* Ankara.

[43] Prof.Dr. Mehmet Erbil, Elektrokimyasal Teknikler Üzerine Korozyon Ders Notu, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi 01330, Adana Alındığı Yer (<http://elektrokimyayazokulu.ege.edu.tr/sunum/ELEKTROKIMYASAL - TEKNIKLER -UZERINE.pdf>.) Erişim 15 Ekim 2013

[44] Yalçın, H., Koç, T., 1998, Mühendisler İçin Korozyon, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara.

[45] Maahn, E., Blum, R., 1973, Dezincification Tests for Brass Based on Potentiostatic Polarization, Danish Tech. University, Lundtoftevej 100, DK-2800 Lyngby, Denmark.

[46] Sohn, S., Kang, T., 2001, The Effects of Tin Nickel on The Corrosion Behaviour of 60Cu-40Zn Alloys**,** *Journal of Alloy and Compounds 335, 281-289.*

[47] Marshakov, I.K., 2004, Corrosion Resistance and Dezincing of Brasses, *Protection of Metals, Vol 41, No 3 ,2005,pp.205-210*

[48] Karpagavalli, R., Balasubramaniam, R., 2006, Development of novel Brasses to Resist Dezincification, *Corrosion Science 49,963-979.*

[49] Kumar, S., Narayanan Sankara, T.S.N., Manimaran, A., Kumar Suresh, M., 2007, Effect of Lead Content on the Dezincification Behaviour of Leaded Brass in Neutral and Acidified 3.5%NaCl Solution, *Materials Chemistry and Physics 106, 131-141.*

[50] Url-10 <http://metalurjistiz.blogspot.com/2013/01/tafel-polarizasyonu.html> Erişim 30 Kasım 2013

[51] Url-11 <http://www.corrosionclinic.com/typesofcorrosion/seasoncracking.htm> Erişim 6 Aralık 2013

[52] Küstü, C., 2008, Asitli Ortamdaki Korozyona Karşı Schiff Bazı Temelli Bazı Yeni inhibitörler Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[53] Url-12 <http://w3.gazi.edu.tr./~balbasi/BOLUM-7.pdf> Erişim 6 Aralık 2013

[54] Gerengi, H., Özgan, E., Akçay, Ç., Arslan, İ., 2012, Asfalt Betonu İçerisine Konulan Düşük Karbon Çeliğinin %3.5 NaCl Ortamındaki Korozyonunun İncelenmesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3(1):5-11(2012)*

[55] Url-13 <http://www.kemet.co.ok/products/metallography/metacut-abrrassive-cut-off-machines> Erişim 6 Aralık 2013

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Atalay YAZAN

Doğum Yeri ve Tarihi: KÜTAHYA 28.05.1988

Adres: Merkez Mah. Ateş Sok. Evrim Sit. B Blok No:4 Daire:6 Avcılar/İSTANBUL

E-Posta: yazanatalay@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Üretim Mühendisi (Sistem Alüminyum A.Ş)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Yazan A., Açma E., Giray M.**,** Bilgin Ş., 2013, Kurşunlu Pirinç Alaşımlarının Çinkosuzlaşma Direncine Diğer Alaşım Elementlerinin Etkileri. Metal Dünyası Dergisi, Eylül 2013, Sayı: 244 İstanbul, Türkiye.