

Stronsiyum master alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve çelik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması

Erkan Karayiğit^{*1}, Barış Günay¹, Mustafa Şenel¹

¹*Güney Çelik, Adana* ORCID: 0000-0001-8171-1178, 0000-0002-5087-1280, 0000-0001-5517-9763

Geliş Tarihi:27.11.2020

Kabul Tarihi:31.12.2020

Özet

Bu çalışmada, master alaşım halindeki stronsiyum elementinin, galfan (%95 Zn, %5 Al) alaşımının korozyon performansı üzerinde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Master alaşım, sıcaklık, inert ortam ve karıştırma gibi parametreler dikkate alınarak galfan ile alaşımlandırılmıştır. Çalışma, öncelikle laboratuvar ortamında külçe halinde dökümler alınarak istenen kimyasal kompozisyonun elde edilmesi, ardından endüstriyel galfan ocağında aynı şartların sağlanarak çelik tel üzerine kaplanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel çalışma için hammadde olarak 6 mm çapında 1008 kalite filmaşın kullanılmış olup, soğuk tel çekme prosesi ile çapı 2.70 mm'ye indirilmiştir. 2.70 mm çapındaki çelik tel, önce sıcak daldırma galvaniz prosesi ile galvaniz kaplanmış, ardından Stronsiyum (Sr) master alaşımı ile belirli oranlarda (%0.02-%0.03-%0.06-%0.1-%0.15) alaşımlandırılmış galfan (%95 Zn, %5 Al) ocağına daldırılmak suretiyle kaplanmıştır. Metalografik işlemler ve korozyon testleri, firma bünyesinde bulunan metalografi ve kimya laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Korozyon testi olarak, ASTM B117 standartlarını sağlayan tuz sisi cihazı kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda, Stronsiyum master alaşım takviyeli galfan (%95 Zn, %5 Al) alaşımının korozyon direncinin diğer mevcut kaplamalardan (galvaniz ve galfan) daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Alaşım, Galfan, Korozyon, Stronsiyum

Investigation of corrosion properties strontium master alloy reinforced galfan (%95 zn, %5 al) alloy and applicability as coating on steel wire

Abstract

In this study, the changes by strontium element that shaped like master alloy on corrosion performance of galfan (%95 Zn, %5 Al) alloy were investigated. Master alloy was alloyed with galfan by considering some parameters such as temperature, inert atmosphere and mixing. The study was carried out obtaining the desired chemical composition by casting as ingots in laboratory atmosphere firstly, next coating it on the steel wire in industrial galfan furnace which has same conditions as chemical composition. As raw material, 6 mm 1008 quality wire rod was used and its diameter was reduced from 6 mm to 2.70 mm via cold wire drawing process. 2.70 mm wire was coated galvanize via hot dip galvanizing process, next it was coated with galfan that alloyed with Sr master alloy in certain proportions (%0.02-%0.03-%0.06-%0.1-%0.15) in industrial galfan furnace. Metallographic preparations and corrosion tests were done in metallography and chemical laboratories in the factory. As corrosion test, salt spray device which is appropriate for ASTM B117 standard was used. End of the study, it has been understood that galfan (%95 Zn, %5 Al) coating which was alloyed with Strontium master alloy showed better corrosion resistance than other coatings which are galvanize and galfan.

Keywords: Alloy, Corrosion, Galfan, Strontium

^{*}Sorumlu yazar (Corresponding author): Erkan Karayiğit, erkan.karayigit01@gmail.com

Künye Bilgisi: Karayiğit, E., Günay, B., Şenel, M. (2020). Stronsiyum Master Alaşım Takviyeli Galfan (%95 Zn, %5 Al) Alaşımının Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi ve Çelik Tel Üzerine Kaplama Olarak Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Artibilim: Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*,3 (2) ,11-22.

Artibilim:Adana Alparslan Turkes BTU Fen Bilimleri Dergisi

Stronsiyum mastar alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve elik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması

1. Giriş

Galfan, %5 Al içeren bir kaplama alaşımıdır. Galfan kaplama için temelde iki çeşit kimyasal kompozisyon bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, %0.5'e kadar nadir toprak elementlerinden meydana gelen La ve Ce içeren bir alaşım olup ikincisi ise %0.5'e kadar Mg içeren bir alaşımdır. Bu eklentiler, çinkonun kaynak kabiliyetini ve akışkanlığını arttırmının yanı sıra, elik üzerine kaplanan galfan alaşımının yüksek korozyon dayanımı göstermesini de sağlar. Galfan bu özellikleri sayesinde, mimari paneller boyanmadan önce kaplama olarak ve bazı otomotiv parçalarında kullanılmaktadır[1].

Çelikler yapı itibariyle korozyona karşı hassastır. Bu nedenle genellikle çinko, alüminyum ya da bunların alaşımlarından oluşan kaplamalar yardımıyla korozyonun zararlı etkilerinden korunmaktadırlar. Bu kaplamalar arasında en çok tercih edileni sıcak daldırma galvaniz yöntemi kullanılarak yapılan çinko kaplamalardır. Çinkoya eklenen Al, Mg ve Ni gibi elementlerin sıcak daldırma galvaniz kaplamaların korozyon performansını arttırmada önemli bir rol oynadığı bilinmektedir[2].

Sıcak daldırma galvanizleme işlemi, çeliklerin çinko banyosuna daldırılmasıyla gerçekleştirilen bir prosestir. Bu işlem, birçok çinko kaplama metodu arasında özellikle demir-elik endüstrisi için 1850 yılından bu yana ticari olarak kabul edilen ve çeliğe ihtiyaç duyduğu uzun dönem korumayı sağlayan bir prosestir[1,3].

Döküm alaşımlarının korozyon davranışı stronsiyum elementinin yapıda bulunup bulunmamasına bağlı olarak değişmektedir. Ek olarak, mikro yapılarda değişimler sağlamak amacıyla stronsiyum mastar alaşımlarının, alüminyum alaşımlarına eklendiği uzun süredir bilinmektedir[4,5].

Alaşımda, %0.1' e kadar stronsiyum bulunmasının, lamelar ötektik morfolojik yapıyı arttırdığı saptanmıştır. Bu oranın %0.15 olması durumunda ise, birincil çinko (η) fazının arttığı ve lamelar ötektik yapıların ($\beta+\eta$) azaldığı belirtilmiştir. ($\beta+\eta$) faz miktarının, Zn-4Al alaşımının korozyon dayanımının gelişmesi yönünde önemli bir rolü vardır. Yapıda bulunan stronsiyum miktarı arttığında numune yüzeyinde korozyon ürünlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada çinko içerisindeki %Sr oranı %0.03 olduğunda yapıda bulunan $SrZn_{13}$ fazının ortalama büyüklüğü 100 nm iken bu oran %0.1'e yükseldiğinde $SrZn_{13}$ fazının ortalama büyüklüğünün 1 μ m'ye yükseldiği görülmüştür[6].

Alaşım dökümlerinde, dendrit yapıların kolları arasındaki mesafenin, alaşımın makro yapısal morfolojisinden, korozyon dayanımı konusunda muhtemelen daha önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir[7].

Alaşım içeriği, porozite, dendrit boşlukları, yapı içerisinde dağılmış ikincil fazların miktarı ve homojenliği gibi yapısal parametrelerin, korozyon performansı üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Katılaşma parametrelerinin bir fonksiyonu olan dendrit düzeninin, korozyon direnci üzerinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Yapının korozyon direnci, morfolojik düzen, dendritler arası mesafe ve anodik-katodik karakteristikler gibi parametreler üzerinden değerlendirilebilir[8].

2. Yapılan alışmalar

2.1 Laboratuvar alışmaları

Laboratuvar alışmaları, kaplanması amaçlanan Sr takviyeli galfan alaşımının optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu kapsamda, Sr içeren mastar alaşım, galfan ile %0.02-

%0.03-%0.06-%0.1-%0.15 oranları hedeflenerek, maksimum 1200°C kapasiteli elektra rezistans markalı kül fırınında belirli ağırlıklarda alaşımlandırılmıştır.



Şekil 1. Ergitme işleminin gerçekleştirildiği maksimum 1200°C kapasiteli elektra rezistans markalı kül fırını

Alaşımlandırma işlemi yapılırken, master alaşımın galfan içerisine daha homojen dağılması amacıyla, fırın içerisinde SF₆ gazı yardımıyla inert ortam şartları sağlanmıştır. Ardından 450°C ve üzerindeki çalışma sıcaklıklarına dayanıklı mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve master alaşımın, galfan alaşımı içerisinde homojen bir şekilde dağılması amaçlanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda Tablo 1 de gösterilen veriler elde edilmiştir. Tablo 1’ de verilen ağırlık değerleri kullanılarak döküm numuneleri alınmış ve istenen teorik % Sr oranları elde edilmiştir.

Tablo 1. Hedeflenen teorik %Sr ağırlığına göre galfan ve master alaşım ağırlıklarının döküm sonundaki element oranları

Galfan Külçe Ağırlığı (gr)	Master Alaşım Ağırlığı (gr)	Hedeflenen Teorik %Sr	% Zn	% Al	% Sr
630.4	1.34	0.021	94.50	5.46	0.023
759.7	1.81	0.033	94.30	5.63	0.035
675.7	1.45	0.062	94.40	5.46	0.060
864.2	2	0.112	93.3	6.55	0.114
803.7	12	0.147	92.6	7.15	0.155

Stronsiyum master alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve elik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması



Şekil 2. Döküm işlemi

Döküm yapıldıktan sonra, %0.02 - %0.03 - %0.06 - %0.1 - %0.15 oranlarındaki numuneler için kimyasal analiz işlemi yapılarak, alaşım içerisindeki elementlerin oranları ortaya koyulmuŐtur. Yukarıda bahsedilen numunelere, firma bünyesinde bulunan ve Şekil 3’de görülen spektrometre analiz cihazı kullanılarak kimyasal analiz işlemi uygulanmıŐ ve sonuçları Tablo 2, Tablo 3, Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6’da verilmiŐtir.



Şekil 3. Kimyasal analiz işleminin yapıldığı Oxford Instruments marka kimyasal analiz cihazı

Tablo 2. %0.02 Sr içeren galfan alaşımının kimyasal analiz raporu

Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
94,6	5,33	0,0006	<0,0015	<0,0070	0,0068	<0,00330	<0,0130
Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Bi	Cr	Ce
<0,0035	0,0050	0,0059	0,0015	0,0042	<0,0030	<0,0030	0,0115
La	Sr						
<0,0035	0,0282						

Tablo 3. %0.03 Sr içeren galfan alaşımın kimyasal analiz raporu

Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
94,4	5,56	0,0007	<0,0015	<0,0050	0,0059	<0,00330	<0,0100
Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Bi	Cr	Ce
<0,0035	<0,0050	0,0040	<0,0015	0,0036	<0,0030	<0,0030	0,0135
La	Sr						
<0,0003	0,0319						

Tablo 4. %0.06 Sr içeren galfan alaşımın kimyasal analiz raporu

Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
93,6	6,16	0,0008	0,043	<0,0055	0,0119	<0,0025	<0,0030
Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Bi	Cr	Ce
0,051	<0,0040	0,0030	0,0017	0,0012	0,0062	0,0037	0,0478
Sr							
0,06							

Tablo 5. %0.1 Sr içeren galfan alaşımın kimyasal analiz raporu

Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
93,0	6,49	0,0009	0,055	0,0034	0,0214	<0,0025	<0,0030
Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Bi	Cr	Ce
0,016	<0,0040	0,0072	0,0010	0,0027	0,0012	0,0065	0,0563
Sr							
0,101							

Tablo 6. %0.15 Sr içeren galfan alaşımın kimyasal analiz raporu

Stronsiyum master alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve elik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması

Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
95,9	4,06	0,0007	<0,0015	<0,0050	0,0071	<0,0030	<0,0010
Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Bi	Cr	Ce
<0,0035	<0,0050	0,0047	<0,0015	0,0030	<0,0030	<0,0010	0,057
La	Sr						
<0,003	0,150						

2.2 Endüstriyel retim hattı alışmaları

Endüstriyel retim hattı çalışmalarında, Şekil 4'te görülen İSDEMİR'den temin edilen 6 mm çapında 1008 kalite filmaşın kullanılmıştır.

Tablo 7. SAE 1008 Kalite Demir Filmaşın Kimyasal Kompozisyonu (%)

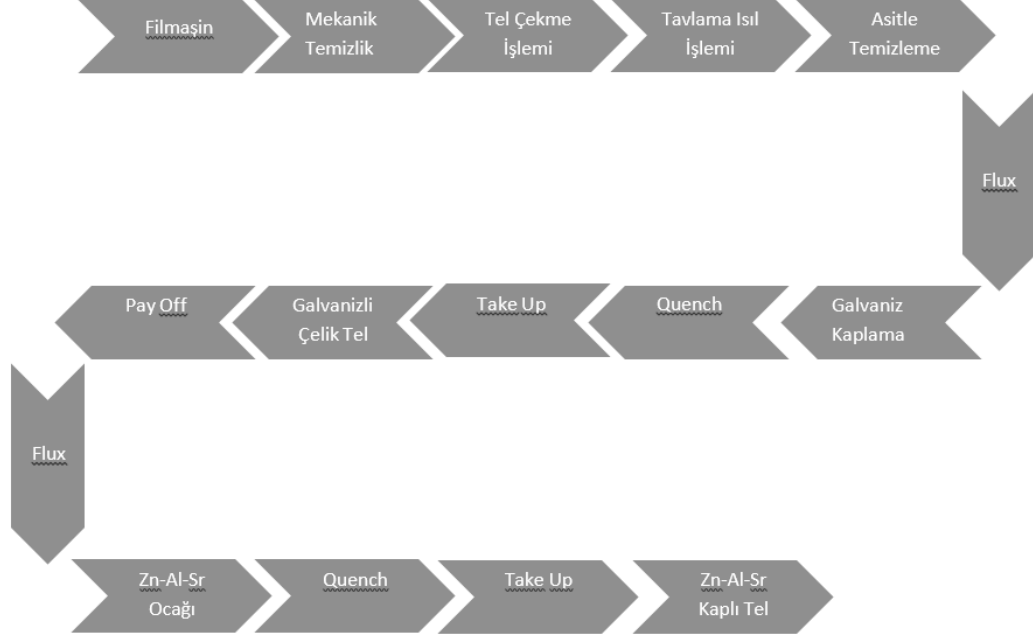
C	0,08
Mn	0,42
Si	0,08
P	0,1
S	0,041



Şekil 4. 6 mm çapındaki 1008 kalite filmaşınlar

Bu filmaşının çapı, tel çekme prosesi ile 6 mm'den 2.70 mm'ye düşürülmüştür (Şekil 6). 2.70 mm'ye düşürülen elik telin yeniden kristalleşme tavlamasına tabii tutulması amacıyla, tav fırınından geirilmif, ardından sıcak daldırma galvaniz kaplama prosesi ile galvaniz kaplanmıştır. Daha sonra

galvaniz kaplanmış tel, laboratuvar çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda optimum ağırlıktaki master alaşım ile alaşımlandırılmış olan endüstriyel galfan alaşım banyosuna daldırılarak sırasıyla %0.02- %0.03-%0.06-%0.1 ve %0.15 stronsiyum ihtiva eden galfan ile kaplanmıştır. Kaplama prosesi akış şeması Şekil 5’de görülmektedir.



Şekil 5. Sr alaşımlı Galfan kaplama prosesi akım şeması



Şekil 6. Çapı 2.70 mm'ye düşürülmüş çelik teller

Stronsiyum master alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve elik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması



Şekil 7. Zn-Al-Sr alaşımı ile kaplanmış elik tel

Elde edilen numuneler ASTM B117 standartlarında, firma bünyesinde bulunan C+W Specialist Equipment Limited marka SF/450A model tuz sisi cihazında (Şekil 8) korozyon testine tabii tutulmuştur. (Ortam sıcaklığı: 35°C, pH: 6.5-7.2 çözelti: %5'lik NaCl). Korozyon testi sonunda tuz sisi cihazından çıkarılmıŐ tel rnekleri Şekil 9'da verilmiŐtir.



Şekil 8. Korozyon testlerinin yapıldığı C+W specialist equipment limited marka sf/450a model tuz sisi cihazı



Şekil 9. Korozyon testi sonunda tuz sisi cihazından çıkarılmış tellerden bir görünüm

Stronsiyum master alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve elik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması

3. Bulgular ve tartişma

Sr (%) oranına bağlı olarak, lameller arası ortalama mesafenin değişim değerleri Tablo 8’de sunulmuştur.

Tablo 8. % Sr oranına göre lameller arası ortalama mesafenin değişimi

% Sr Oranı	Lameller Arası Ortalama Mesafe (nm)
%0.02	350.12
%0.03	358.05
%0.06	292.88
%0.1	264.74
%0.15	570.96

Tablo 8’de belirtildiği üzere, %Sr oranı ile lameller arası ortalama mesafe arasında lineer bir ilişki söz konusu değildir. En yüksek lameller arası ortalama mesafe %0.15 Sr’de elde edilmiştir. Korozyon testine tabii tutulan %0.02, %0.03, %0.06, %0.1 ve %0.15 Sr oranına sahip galfan kaplı elik tellerinden en iyi korozyon dayanımı %0.15 Sr alaşımlı galfan kaplı elik tele aittir.

alışmalar esnasında birçok farklı döküm sıcaklığı denenmesine rağmen, optimum koşullar 450°C-500°C aralığında sağlanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda dökümü yapılan numunelerde, yapıda bazı istenmeyen homojensizlikler tespit edilmiş, daha düşük sıcaklıklarda ise katılaşma ile ilgili problemler yaşanmıştır.

450°C-500°C aralığında yapılan çalışmalarda ise yine bazı homojensizlikler görülmüş, ek olarak oluşan impritelerin miktarında da artışlar yaşanmıştır. Bu sorunları gidermek amacıyla, kül fırını içerisinde SF₆ gazı yardımıyla inert ortam sağlanmış ve sıvı haldeki ergiyik alaşımın daha homojen olması için mekanik karıştırma yapılmıştır.

4. Sonuç

Tuz sisi testine ait numunelere ait sonuçlar Şekil 10'da gösterilmiştir. 2.70 mm çapındaki Zn-Al-Sr alaşımı ile kaplanmış tellerin tuz sisi sonuçları, galvaniz ve galfan ile yaklaşık olarak aynı g/m^2 kaplama yapılmış teller ile karşılaştırılmıştır.

- 1: Galvaniz Kaplama ($103 g/m^2$)
- 2: Galfan (%95 Zn, %5 Al) Kaplama ($106 g/m^2$)
- 3: Galfan-%0,15 Sr Kaplama ($108 g/m^2$)



Şekil 10. Galfan, galvaniz, Sr içeren galfan alaşımlarının korozyon değerlerinin karşılaştırılması

Aynı çaptaki çelik teller üzerine, yaklaşık olarak aynı g/m^2 ağırlıkta sırasıyla galvaniz, galfan ve Sr içeren galfan alaşımları kaplanmıştır. Şekil 10'da bu tellerin korozyon değerleri saat cinsinden paylaşılmıştır. Tüm teller aynı ortam şartlarında tuz sisi testine tabii tutulmuştur. Galvaniz kaplı çelik tel (1) test sonunda 144 saat dayanım gösterirken, galfan kaplı çelik tel (2) 360 saat korozyon dayanımı göstermiştir. %0.15 Sr alaşımlı galfan kaplı çelik tel (3) için ise bu süre 624 saat olarak ölçülmüştür.

Bu çalışmada master alaşım halindeki stronsiyum elementinin, galfan (%95 Zn, %5 Al) alaşımının korozyon performansı üzerinde meydana getirdiği değişimler, laboratuvar ölçeğinde ve endüstriyel ölçekte araştırılmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara göre galfan kaplı çelik tel galvaniz kaplı çelik telden yaklaşık olarak 2,5 kat daha yüksek korozyon dayanımı gösterirken, %0.15 Sr alaşımlı galfan kaplı çelik tel ise galvaniz kaplı çelik telden yaklaşık 4.3 kat ve galfan kaplı çelik telden ise yaklaşık 1.73 kat daha fazla korozyon dayanımı göstermiştir. Ayrıca elde edilen veriler ışığında, lameller arası ortalama mesafe artışının korozyon dayanımına pozitif etkisi olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK – TEYDEB 3190750 numaralı proje kapsamında finansal olarak desteklenmiştir. Ayrıca çalışmalar esnasında Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma

Stronsiyum mastar alaşım takviyeli galfan (%95 zn, %5 al) alaşımının korozyon özelliklerinin incelenmesi ve elik tel üzerine kaplama olarak uygulanabilirliğinin araştırılması
Laboratuvarı'ndan teknik destek alınmıştır. Bu çalışmaya sağladıkları finansal ve teknik destek için her iki kuruma da teşekkür ederiz.

Yazarların katkısı

Çalışmada yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

ıkar atışması beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar atışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve yayın etiği beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynakça

- [1] Varol, G. E. (2018). Defects Of Hot Rolled And Cold Rolled Flat Steels Due To Hot Dip Galvanizing Process And Their Prevention Methods. 19-24-37-41.
- [2] Vagge, S. T., & Raja, V. S. (2009). Influence of strontium on electrochemical corrosion behavior of hot-dip galvanized coating. *Surface and Coatings Technology*, 203(20-21), 3092-3098. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.026>
- [3] Chatterjee, B. (2017). Chatterjee : Hot Dip Galvanizing. January 2014.
- [4] Muhammet Uludağ, L. G. (2016). A356 Alaşımında Katılaşma Hızı ve Sıvı Durumda Bekletme Sresinin Mekanik zellikler zerine Etkisi. November.
- [5] ztrk, İ., Hapı Ağaoğlu, G., Erzi, E., Dispınar, D., & Orhan, G. (2018). Effects of strontium addition on the microstructure and corrosion behavior of A356 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 384-391. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.341>
- [6] Liu, Y., Yin, Z., Liu, Y., Geng, C., Chen, X., Xu, J., & Peng, J. (2018). Study on the in vitro degradation behavior of commercial Zn- 4%Al-Sr alloy for biomedical applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(2), 1640-1655. <https://doi.org/10.20964/2018.02.43>
- [7] Osrio, W. R., Freire, C. M. A., & Garcia, A. (2005a). Dendritic solidification microstructure affecting mechanical and corrosion properties of a Zn4Al alloy. *Journal of Materials Science*, 40(17), 4493-4499. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0852-z>
- [8] Osrio, W. R., Freire, C. M., & Garcia, A. (2005b). The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 397(1-2), 179-191. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.035>