



YAPAY DENİZ SUYUNDA FARKLI HIZLARDA Cu-%10 Ni ALAŞIMININ EROZYON-KOROZYON DAVRANIŞI

Mehmet GAVGALI*, Yaşar TOTİK*, Anne NEVİLE**

*Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, Türkiye

**Heriot-Watt University, Engineering Faculty, Mechanical and Chemical Department, Edinburgh, UK

Geliş Tarihi : 04.07.2001

ÖZET

Bu çalışmada yapay deniz suyunda Cu-10 % Ni bakır-nikel alaşımının erozyon-korozyon davranışı incelenmiştir. Erozyon-korozyon testleri farklı hızlarda dönen silindirik elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Denemelerde serbest korozyon potansiyeli, anodik polarizasyon, elektrokimyasal impedans analizi, ağırlık kaybı testleri ve optik mikroskop incelemesi yapılmıştır. Dönme hızı ve zamanın artması ile yapay deniz suyundaki Cu-10 % Ni alaşımının korozyon hızı artmıştır. Koruyucu yüzey filmindeki hasarın, dönme hızı 1600 d/d olduğunda 3. saatten itibaren, 2000 d/d olduğunda ise 1. saatten itibaren başladığı ve giderek arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Yapay deniz suyu, Erozyon-korozyon, Bakır-nikel alaşımı, Dönme hızı

EROSION-CORROSION BEHAVIOUR OF Cu-10 % Ni ALLOYS AT DIFFERENT ROTATION SPEEDS IN ARTIFICIAL SEA WATER

ABSTRACT

In this study, the erosion-corrosion behaviour of Cu-10 % Ni copper-nickel alloy in artificial sea water has been investigated. The erosion-corrosion tests have been conducted using a cylindrical electrode rotating at different speeds. In the experiments, free corrosion potential tests, cycle polarization tests, electrochemical impedance spectrum (EIS) analysis, weight loss tests, and optic microscope observation were performed. The corrosion rate of Cu-10 % Ni copper-nickel alloy in artificial sea water increased with increasing rotation speed and time. It was also determined that the breakdown of the protective film began after 3 hours at the rotation speed of 1600 rpm, and 1 hour at the 2000 rpm, and grew with increasing time.

Key Words : Artificial sea water, Erosion-corrosion, Copper-nickel alloys, Rotation speed

1. GİRİŞ

Bakır-nikel alaşımları yaklaşık 70 yıl önce geliştirilmiş olup günümüzde teknolojik önemini koruyan önemli malzemelerden birisidir (Gilbert, 1982). Bakır-nikel alaşımlarının iyi korozyon direncine sahip olmaları, bu alaşımların denizde çalışan sistemlerde uzun zamandan beri

tercih edilen bir malzeme olarak kullanılmasını sağlamıştır. Cu-%10Ni ve Cu-30%Ni alaşımları ısı değiştiricileri ve yoğunlaştırucularda en sık kullanılan iki bakır alaşımıdır. Her iki alaşımın yapay ve gerçek deniz suyundaki erozyon-korozyon davranışları birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Henrickson and Knutson, 1975; Gilbert, 1982; Wood et al., 1990; Necis adn Solvi, 1995; Zheng et al., 2000). Bakır-nikel alaşımlarına

% 1-2 demir ilave edildiğinde bu alaşımın erozyon-korozyon direncinde iyileşmeler görülmektedir (Burleigh and Waldevk, 1999). Üretimden sonra demirin içyapıya homojen bir şekilde dağıtılabilmesi için ısıtma işlemi uygulandığında yapı tek fazlı hale dönüşmektedir. Özellikle yüzey filminin korunabilmesi için oksijen ve sülfidin yaptığı etki üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Yüzeyle gözenekli yarı iletken bakır oksit tabakasının artmasının, iç kısımlarda demir ve nikelin yoğunlaşmasının (Kato et al., 1980) ve ayrıca yüzeyde ortaya çıkan nikel fazlalığının, bakır-nikel alaşımlarının korozyon direncini artırdığına inanılmaktadır (Popplewel et al., 1973; Hack and Pickering, 1993; Laachach et al., 2000)

“Kritik akış hızı” ve “kırılma hızı” terimleri çeşitli korozyon olaylarında birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Buna karşın kritik akış hızının belirlenmesi konusu günümüzde hala araştırılmaya devam edilmektedir. Kritik akış hızı pratik uygulamalar için en önemli kriterlerden biridir. Test süresinin ihmal edildiği erozyon-korozyon deneylerinde, Cu-% 10 Ni alaşımı için yüzey filminin 3.5 m/s’ye, Cu-%30Ni alaşımı için ise 4.5 m/s’ye kadar direncini koruduğu görülmüştür (Henrickson and Knuttson 1975). Cu-% 30 Ni alaşımına Fe, Zn ve Si ilavesiyle elde edilen BFe30-1-1 alaşımının 3 m/s hıza kadar dirençli olduğu belirlenmiştir (Zheng et al., 2000).

Birçok araştırmacı tarafından korozyon direnci üzerinde araştırmalar yapılmış olmasına rağmen yüzeyde oluşan koruyucu filmin statik korozyonu, erozyon-korozyon direnci ve kritik akış hızının birlikte etkisi çok az araştırmacı tarafından incelenmiştir (Zheng et al., 2000). Bu çalışmada Cu-% 10 Ni alaşımının yapay deniz suyu içerisindeki kritik hızını belirleyebilmek amacıyla serbest korozyon potansiyeli, anodik polarizasyon, ağırlık kaybı deneyleri, EIS gözlemleri yapılmış ve optik mikroskop ile içyapılar incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan Cu-%10Ni alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 1’de verilmiştir. Numuneler 5 mm çapında silindirler şeklinde imal edilmiş ve test yüzeyi olarak silindirlerin taban alanı seçilmiştir. Çalışmada kullanılan numuneler, sırasıyla 1200 dereceli zımpara ile zımparalanmış, 0.3 µm’lik elmas pasta ile parlatılmış, aseton ile temizleme işlemi yapılmış ve daha sonra damıtık su ile yıkanmıştır. Numuneler kurutulduktan sonra silindir çevresinin korozif ortamdan yalıtılabilmesi için silindir çevresi teflon bant ile kaplanmıştır.

Tablo 1. Bakır-Nikel (Cu- % 10 Ni) Alaşımının Kimyasal Bileşimi

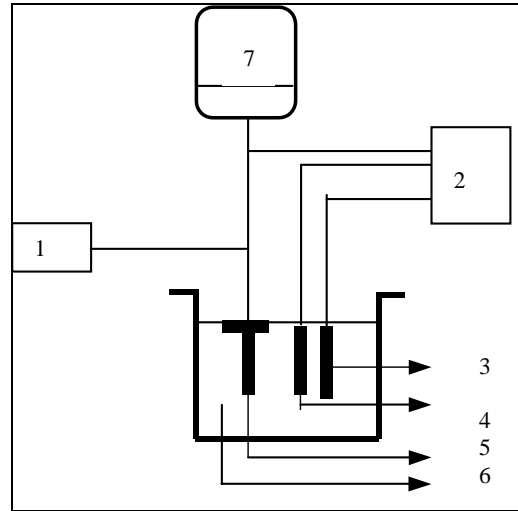
Cu	Ni	Mn	Mg
88.5	10.21	0.58	0.31

Yapay deniz suyunun kimyasal bileşimi Tablo 2’de verilmiştir. Yapay deniz suyu, öz iletkenlik katsayısı esas alınarak, damıtık su ile yapay deniz suyu ajanı karıştırılarak hazırlanmıştır.

Tablo 2. Yapay Deniz Suyunun Kimyasal Bileşimi (Ağırlıkça)

NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	H ₂ O
3.75	0.45	0.065	Geriyeye kalan

Şekil 1’de şematik olarak görülen dönen silindirik elektrot (numune) sistemi ile anodik polarizasyon ve elektrokimyasal testler yapılmıştır. Dönme hareketi alternatif akım motoru tarafından sağlanmış olup frekans düzenleyici ile dönme hızı sabit tutulmuştur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşı (counter) elektrot olarak ise platin elektrot kullanılmıştır.



1- Takometre, 2- Potansiyostat, 3- Referans elektrot, 4- Karşı elektrot, 5- Çalışma elektrodu, 6- Elektrolit çözeltisi, 7- DC motoru

Şekil 1. Test cihazının şematik gösterimi

Serbest korozyon potansiyeli oda sıcaklığında statik durumda, 400, 800, 1200, 1600 ve 2000 d/d dönme hızlarında yapay deniz suyunun ölçülmüştür. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılarak numunenin serbest potansiyeli her otuz dakikada bir olmak üzere sekiz saat süreyle ölçülmüştür.

Anodik polarizasyon ölçümlerinde EG-G Instruments Versa Stat II marka potansiyostatı ve 352 Soft Corr programı kullanılmıştır. Ölçümler, açık devre potansiyeli (ADP) ile pozitif yönde (ADP+120

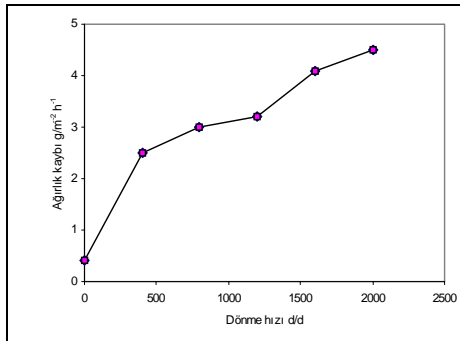
mV) aralığında 0.25 mV/s tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektrumu (EIS), Solartron SI 1280B elektrokimyasal ölçüm ünitesi ve Z Plot W programı ile gerçekleştirilmiştir. Frekans aralığı 0.1 mHz ile 20.000 Hz aralığında seçilmiş ve 10 mV genlikte ölçümler alınmıştır.

Ağırlık kayıpları, ± 0.1 mg hassasiyetindeki hassas terazi kullanılarak 5 saat süreyle erozyon-korozyon testi sonundaki ağırlıkların ölçülmesi yoluyla belirlenmiştir. Numune yapıları Nikon Epithot 108 optik mikroskobu ile incelenmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR VE İRDELEME

3. 1. Ağırlık Kaybı

Farklı hızlardaki deniz suyu Cu-%10Ni alaşımının erozyon-korozyon hızı Şekil 2'de görülmektedir. Ağırlık kaybında, statik durumda ve 400 d/d'lık dönme hızında kütle transferinin artmasından dolayı büyük oranda artış, 400-800 d/d'lık dönme hızlarında ise kütle transferi maksimuma ulaştığından dolayı daha küçük oranda bir artış gözlenmiştir. 1200 d/d dönme hızından sonra malzemenin bozulmasında önemli bir paya sahip olan hidrodinamik faktörlerin artan etkisiyle ağırlık kaybında tekrar artış görülmüştür. Elde edilen verilerden kritik dönme hızının 1200 d/d olduğu sonucu tespit edilmiş ve elektrokimyasal impedans ölçümleri ile de bu sonuç doğrulanmıştır.



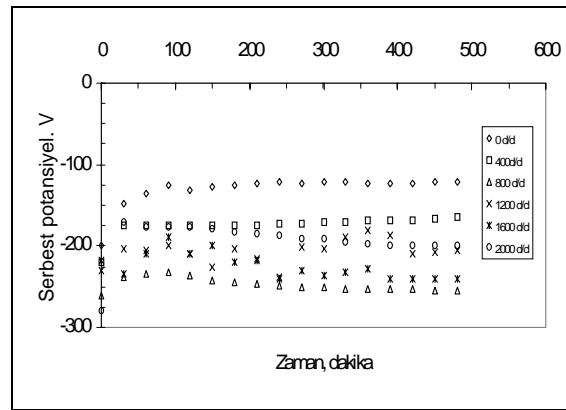
Şekil 2. Yapay deniz suyu Cu-%10Ni alaşımının ağırlık kaybı üzerine dönme hızının etkisi

3. 2. Elektrokimyasal Testler

3. 2. 1. Serbest Potansiyel-Zaman Eğrileri

Yapay deniz suyu Cu-% 10 Ni alaşımının serbest korozyon potansiyeli-zaman grafiği Şekil 3'de verilmiştir.

Şekil 3 incelendiğinde statik durumda serbest korozyon potansiyelinin 50 dakika test süresinden sonra kararlı hale geldiği gözlenmiştir. Devir sayısının artması ile korozyon potansiyelinin azaldığı belirlenmiştir. 400 d/d dönme hızında korozyon potansiyelinin çok az arttığı veya kararlı tutumunu sürdürdüğü gözlenirken, 1200 d/d'da ise zamanla değişken bir tavır gösterdiği görülmektedir. 800, 1600 ve 2000 d/d dönme hızlarında serbest korozyon potansiyelinin başlangıçta arttığı fakat yaklaşık 2 saat sonra azalmaya başladığı tespit edilmiştir. Kütle transferi olayını oksijen, OH⁻ ve Cl⁻ iyonları sürdürürken yüksek dönme hızlarında hidrodinamik etkenler korozyon potansiyelinde büyük azalmalara neden olmuştur. Bu çalışmadaki elektrokimyasal impedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ile Zheng et al., (2000)'in çalışması uyum içerisinde.

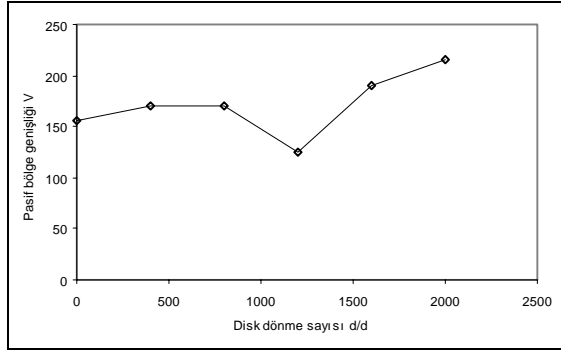


Şekil 3. Yapay deniz suyu Cu-%10Ni alaşımının serbest korozyon potansiyelinin hız ve zamana bağlı olarak değişimi

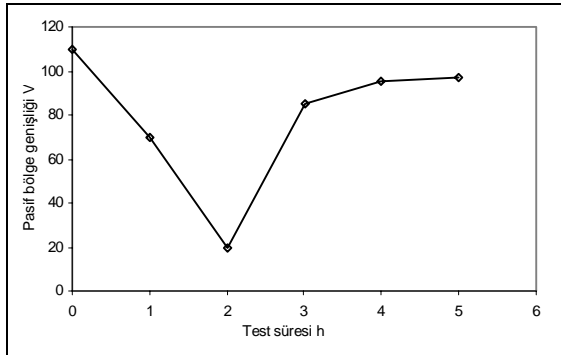
3. 2. 2. Anodik Polarizasyon

Polarizasyon taramalarında elde edilen pasif bölgenin dönme hızı ve zaman ile değişimi sırasıyla Şekil 4a ve 4b'de verilmiştir. Dönme hızı yaklaşık 1200 d/d'da iken pasif bölge büyük oranda azalmış, artan hızlarda ise bölgenin tekrar büyüdüğü tespit edilmiştir (Şekil 4a). Pasif bölgenin 100 mV'un aşağısına düşmesi durumunda korozyona olan meylin arttığı görülmektedir.

Pasif bölge 2 saatlik test sonunda en düşük değerini alırken zamanın artmasıyla tekrar artmaktadır. Başlangıçta temiz yüzeyde, yüksek hızda oksit oluşumu nedeniyle pasif bölgede azalma gözlenmiştir (Şekil 4b). Daha sonra yüzeyde oluşan bakır oksit tabakası yüzeyi kapladığından oksijen geçişi engellenmiş ve dolayısıyla pasifleşme eğilimi artmıştır. Ayrıca bakır oksit oluşumundan dolayı alaşım yüzeyinin nikel yönünden zenginleşmesi de pasifleşme eğilimini artırmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4. Yapay deniz suyunda farklı hızlarda oda sıcaklığında anodik polarizasyon sonucu a-dönme hızına bağlı olarak ve b-zamana bağlı olarak pasif bölgenin değişimi

3. 2. 3. Elektrokimyasal İmpedans Spektrumu

Cu-%10Ni alaşımının yapay deniz suyunda 10 dakikalık serbest korozyon potansiyelinde erozyon-korozyon testinden sonra ve 400, 800, 1200, 1600 ve 2000 d/d dönme hızında elde edilen EIS verileri Şekil 5'te gösterilmiştir. Numune statik durumda olduğunda korozyon reaksiyonunu difüzyon kontrol ederken, dinamik durumda ise korozyon reaksiyonunu kütle transferi kontrol etmektedir (Nesic and Solvi, 1995).

Statik durumda yapılan testlerde korozyon direncinin zamanla arttığı (Şekil 5a), dönme hızının artışı ile birlikte bu korozyon direncinin ani olarak düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 5b). Korozyon direncindeki bu azalma 800 d/d ve 1200 d/d dönme hızlarında da gözlenmiş, fakat nispeten daha küçük miktarda olmuştur (Şekil 5c-d). Bu durum, yüzeyde oluşan oksit tabakasının daha sonra yüzeyi koruma görevini üstlendiğine bağlanabilir. 1600 d/d'da 4 saat ve 2000 d/d da 3 saat'lik sürede induksiyon akımının ortaya çıkması ve saçılmanın başlamasıyla

yüzey filmi ortadan kaybolmuştur (Şekil 5e-f). Genellikle induksiyon akımı saldırgan iyonların absorpsiyonu ile ilgili olduğundan, induksiyon akımının oluşmaması için dönme hızının 1600 d/d'nin altında olması gerekmektedir.

İmpedans değerleri, genelde direnç tarafından belirlenmesine rağmen 1600 d/d'da 4 saat ve 2000 d/d'da 3 saat'lik sürelerde yapılan testlerde kapasitans değerlerinin büyüdüğü gözlenmiştir. Akış hızındaki artış ile kapasitans değerlerinin büyüdüğü, direnç değerlerinin ise küçüldüğü görülmüş olup, farklı testlerde elde edilen tüm sonuçların birbirleri ile uyum halinde olduğu bulunmuştur.

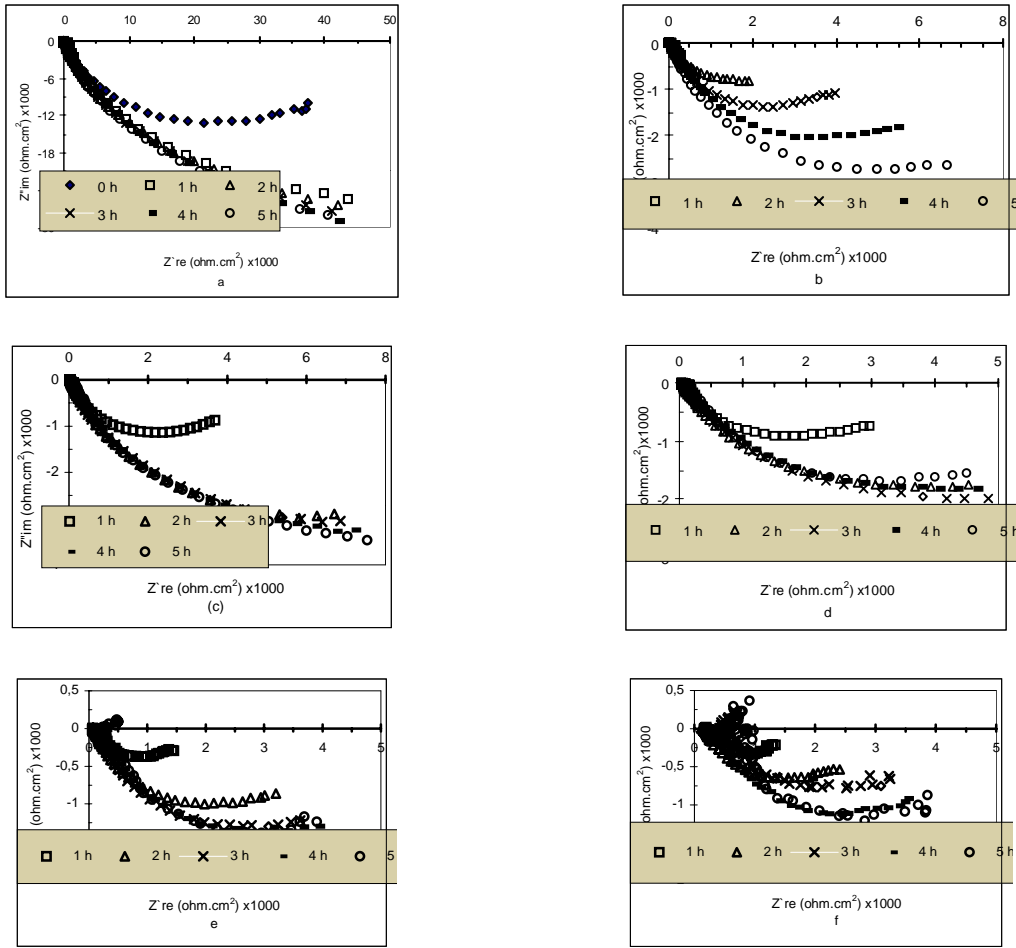
3. 2. 4. İyapı ve Morfolojik İncelemeler

Yapay deniz suyunda statik durumda 1saat'lik erozyon-korozyon testi yapılan numune iki kısma ayrılarak optik mikroskop ile incelenmiştir. Birinci kısmın incelemesinden numune yüzeyinde oluşan korozyon ürünleri, ikinci kısmın incelenmesinden ise korozyonun yüzeyde oluşturduğu etki belirlenmeye çalışılmıştır. Bu inceleme sonucunda çok küçük miktarlarda korozyon ürünlerinin belirli bölgelerde yapıya dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca aynı silindirik numune üzerinde küçük yarıçaplı merkez kısmın ve bunu çevreleyen dış kısmın birbirlerinden ayrıldığı belirlenmiştir.

Yüzey ayrıntılı olarak incelendiğinde, bal sarısı kahverengi ve yeşilimsi bölgelerin mevcut olduğu görülmüştür. Burleigh and Waldevk, (1999) bakır-nikel alaşımlarında jet püskürtme testlerinden sonra yaptığı incelemelerde, numunedeki merkezi bölgenin renksiz fakat çevrenin yeşil; bakır-nikel-demir alaşımları kullanılması halinde ise çevrenin kahverengi olduğunu gözlemlemiştir.

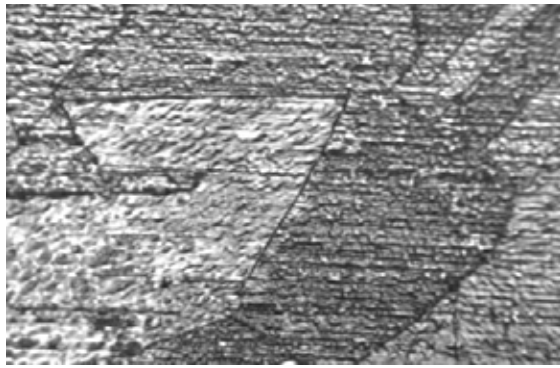
Yüzey ayrıntılı olarak incelendiğinde, bal sarısı kahverengi ve yeşilimsi bölgelerin mevcut olduğu görülmüştür. Burleigh and Waldevk, (1999) bakır-nikel alaşımlarında jet püskürtme testlerinden sonra yaptığı incelemelerde, numunedeki merkezi bölgenin renksiz fakat çevrenin yeşil; bakır-nikel-demir alaşımları kullanılması halinde ise çevrenin kahverengi olduğunu gözlemlemiştir.

Yapay deniz suyunda statik durumda yapılan 5 saatlik erozyon-korozyon testleri sonucunda elde edilen numune yüzeyi aseton ile temizlenerek optik mikroskopta iç yapı incelemesi yapılmıştır (Şekil 6a). İç yapı incelemesi sonucunda numunede farklı bölgelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak fazların farklı korozyon davranışına sahip olması düşünülmektedir.

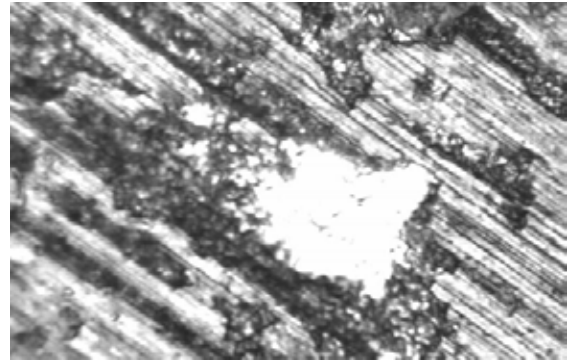


Şekil 5. Farklı devir sayılarında suni deniz suyundaki impedans verileri. a- durgun durumda, b- 400 d/d, c-800 d/d, d-1200 d/d, e- 1600 d/d, 2000 d/d, f- Devir sayısındaki impedans verileri

Buna göre Şekil 7a'daki koyu bölgelerde hasarın daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca 2 saatlik erozyon-korozyon testleri sonucunda elde edilen numune yüzeyindeki korozyon ürünlerinin yoğunlaşma bölgeleri ve görünümleri optik mikroskop ile incelenmiştir (Şekil 6b). İnceleme sonucunda, zaman ve devir sayısındaki artış ile korozyon ürünleri ve korozyon hasar miktarında artışlar olduğu tespit edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6. Bakır nikel alaşımının a-4 saat test sonrası, b-2 saat test sonrası iç yapı görüntüleri X1000

4. SONUÇ

Cu-%10Ni alaşımının yapay deniz suyu içerisindeki kritik hızını belirleyebilmek amacıyla yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- a) Ağırlık kaybı, serbest korozyon potansiyeli, EIS, yüzey morfolojisi ve içyapı incelemeleri sonucunda statik durumda korozyon hızı artan test süresi ile azalmıştır. Ancak dinamik durumda korozyon hızının dönme hızı ve test süresinin artışı ile arttığı belirlenmiştir.
- b) Elektrokimyasal impedans testlerinden tek bir zaman sabitinin olduğu tespit edilmiştir.
- c) Yüzey filmi direncinin ortadan kaybolması, yüksek dönme hızlarında daha kısa sürelerde gerçekleşmiştir.

5. KAYNAKLAR

Burleigh, T. D., Waldevk, D. H. 1999. Effect of Alloying on the Resistance of Cu-%10Ni Alloys to Seawater İmpingement, Corrosion, Vol. 55, 8.

Gilbert, P. T. 1982. A Review of Recent Work on Corrosion Behavior of Copper Alloys in Seawater, Materials Performance Vol. 21, 247.

Henrickson, S. and Knuttson, L. 1975. British Corrosion, J. Vol. 10, 128.

Hack, H. and Pickering, H. 1993. The İnfluence of Corrosion Product Film Formation on The Corrosion of Nickel Alloys in Aqueous NaCl, Elektrochemical Impedance: Analysis and

Interpretion, ASTM STP 1188, J. R.Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig, Eds., American Society For Testing and Materials, Philadelphia,, 220-236.

Laachach, A., Srhiri, A. and Benbachir, A. 2000. Corrosion Behaviour of Cupro-nickel 70-30 in 3 % NaCl Medium Influence of Addition of Sulphide Ions, Bultein of Electrochemistry, No. 5, Vol. 16, 193.

Kato, C., Castle, J. E., Ateya, B. G. and Pickering, H. W. 1980. On the Mechanism of Corrosion of Cu-9, 4 Ni-1, 7 Fe Alloy in Saturated Aqueous NaCl Solution, II. Composition of the Protective Surface Layer, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 127, 1897.

Nesic, S. and Solvi, G. T. 1995. Enerhoug, Comparision of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion, J. Corrosion, Vol.51, 773.

Popplewell, J. M., Hart, R. J. and Ford, J. A. 1973. Effect of Iron on the on Corrosion Characteristics oif 90-10 Cupronickel in Quiiescent 3, 4 Na,Cl Solution, Corrosion Science, Vol.13, 295.

Wood, R. J. K., Hutton, S. P. and Schiffrin, D. J. 1990. Corrosion Science, Vol. 30, 1171.

Zheng, Y. G., Yang, F., Yao Z. and Ke, W. 1990. Erosion-Corrosion of Cu-Ni Alloy Bfe30-1-1 in Artifical Sea Water, Z. Metallkd, Vol. 91, 323.