AN INVESTIGATION OF THE CORROSION PROPERTIES OF AL-(10-50)ZN ALLOYS

AL-(10-50)ZN ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali Paşa Hekimoğlu*[a], Merve Çalış[b], Muhammed Said Ünal[c]
[a,b,c] Makine Mühendisliği Bölümü, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye,
E-posta: [a] ali.hekimoglu@erdogan.edu.tr, [b] merve_calis15@erdogan.edu.tr,
[c] muhammetsaid_unal16@erdogan.edu.tr

Özet

Al-10Zn, Al-20Zn, Al-30Zn, Al-40Zn ve Al-50Zn olmak üzere 5 adet ikili alüminyum-çinko alaşımı orta frekanslı bir indüksiyonlu ergitme ocağı kullanılarak kokil kalıba döküm yöntemiyle üretildi. Üretilen alaşımların içyapıları ve korozyon özellikleri incelendi. İçyapı incelemeleri standart metalografik yöntemlerle hazırlanan numuneler üzerinde hem optik mikroskop (OM) hem de taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla gerçekleştirildi. Korozyon deneyleri bir elektrokimyasal test düzeneğinde ASTM G5 standardına uygun olarak %3,5 sodyum klorür (NaCl) içeren saf su+NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Bu deneylerden elde edilen tafel polarizasyon eğrilerinden yararlanılarak alaşımların korozyon hızları belirlendi. Al-10Zn alaşımlarının içyapısının sadece alüminyumca zengin α fazından oluştuğu, Al-(20-50)Zn alaşımlarının ise α fazının yanı sıra çinkoca zengin η fazını da içerdiği gözlendi. Alaşımlarda artan çinko oranı ile korozyon hızının da arttığı tespit edildi. Çinko oranına bağlı olarak ikili Al-Zn alaşımlarının korozyon özelliklerinde meydana gelen değişimler alaşımların içyapı özelliklerine dayandırılarak açıklandı.

Anahtar kelimeler: Al-Zn alaşımları, Korozyon, İçyapı

Abstract

Five binary aluminum-zinc alloys, Al-10Zn, Al-20Zn, Al-30Zn, Al-40Zn and Al-50Zn were produced by permanent mold casting method by using a medium frequency induction melting furnace. Microstructures and corrosion properties of the produced alloys were examined. Microstructural examinations were carried out on the samples prepared by standard metallographic techniques with the aid of both optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). Corrosion tests were performed by using an electrochemical test apparatus in accordance with ASTM G5 standard. Pure water+3.5% sodium chloride (NaCl) solution medium was preferred in these tests. The corrosion rates of the alloys were determined by using the data obtained from Tafel polarization curves. It was observed that the microstructure of the Al-10Zn alloys consisted only of aluminum-rich α phase, and Al-(20-50) Zn alloys contained zinc-rich η phase as well as α phase. Corrosion rate of the tested alloys increased with increasing zinc contents. Corrosion properties of tested alloys were discussed based on their structural properties.

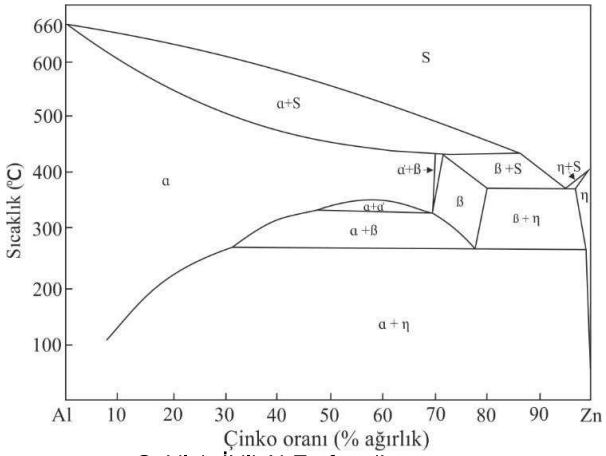
Keywords: Al-Zn alloys, Corrosion, Microstructure

1. Giriş

Alüminyum (Al) - çinko (Zn) esaslı alaşımlar ergime sıcaklıklarının düşük olması, dolayısıyla dökümlerinin düşük enerji ile kolayca yapılabilmesi, sertlik ve mukavemetlerinin pek çok uygulama için yeterli olması ve özgül mukavemetlerinin yüksek olması, kolayca ve ucuza temin edilebilmeleri gibi nedenlerden dolayı pek çok endüstriyel uygulamada başarıyla kullanılmaktadır [1-3]. Bu avantajlarının yanı sıra Al-Zn esaslı alaşımlar sert ve yumuşak fazları bir arada barındırmaları nedeniyle tribolojik uygulamalarda da ideal sürtünme ve aşınma davranışları sergilemektedirler [4-5]. Şöyle ki, bu alaşımlardaki alüminyumca zengin nispeten α ve varsa katkı elementlerinin oluşmasına yol açtığı diğer sert fazlar yük taşıma görevi yapmakta [6-8], çinkoca zengin η fazı ise sahip olduğu c/a oranı yüksek sıkı düzenli hegzagonal kafes yapısının kolay deforme olma özelliğinin yanı sıra yüzeylerde kaymayı kolaylaştıran çinko oksitlerin oluşmasına neden olduğu için sürtünme kuvvetlerini azalmaktadır [8-10]. Yukarıda belirtilen ekonomik ve teknik avantajları nedeniyle Al-Zn esaslı alaşımlar araştırmacıların dikkatini çekmiş ve özellikle 1950'li yıllardan sonra bu malzemelerin bronz, beyaz metal, pirinç, dökme demir gibi geleneksel kaymalı yatak malzemelerine alternatif olarak kullanılmalarına yönelik pek çok araştırma-geliştirme çalışması yapılmıştır [5-7, 11,12]. Bu çalışmalar sonucunda farklı çinko oranlarına sahip pek çok ikili Al-Zn ve çoklu Al-Zn esaslı alternatif kaymalı yatak malzemesi geliştirilmiştir [13-15]. Bu çalışmalarda gerek ikili Al-Zn ve gerekse de Al-Zn esaslı çoklu alaşımların yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir [13-15]. Yapısal özellikler konusundaki deneysel çalışmalarda Al-Zn alaşımlarının %20 Zn oranına kadar tek fazlı bir içyapı sergilediği ve çinkonun alüminyum içerisinde tamamen çözündüğü, bu oran aşıldığında ise içyapılarında çinkoca zengin η fazının oluşmaya başladığı tespit edilmiştir [16]. Mekanik özelliklerinin incelendiği çalışmalarda artan çinko oranı ikili Al-Zn alaşımlarının sertliğinin sürekli arttığı, mukavemetlerinin ise %25-30 Zn oranlarına kadar arttığı bu oranlardan sonra ise azalmaya başladığı görülmüştür [16]. Bu alaşımların tribolojik özelliklerinin incelenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda ise sürtünme katsayılarının genel olarak artan çinko oranından olumlu etkilendiği, aşınma dirençlerinin ise mukavemet özelliklerine bağlı olduğu ve mukavemetlerindeki artış ile aşınma dirençlerinin de arttığı ortaya koyulmuştur [14]. Literatürde çinko oranına bağlı olarak Al-Zn alaşımlarının pek çok özelliğindeki değişim ortaya koyulmasına rağmen korozyon özelliklerindeki değişim henüz ortaya koyulmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada ikili Al-Zn alaşımlarında çinko oranının korozyon özelliklerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. Deneysel Çalışma

Alaşımların üretiminde ticari saflıkta (%99,8) alüminyum ve yüksek saflıkta (%99,9) çinko kullanıldı. Alaşım elementleri orta frekanslı bir indüksiyon ocağında ergitildikten sonra ortalama 650-700 °C aralığındaki uygun döküm sıcaklıklarından oda sıcaklığındaki kokil kalıba dökülerek katılaştırıldı. Alaşımların döküm sıcaklığı Şekil 1'de verilen ikili Al-Zn faz diyagramı göz önüne alınarak belirlendi.



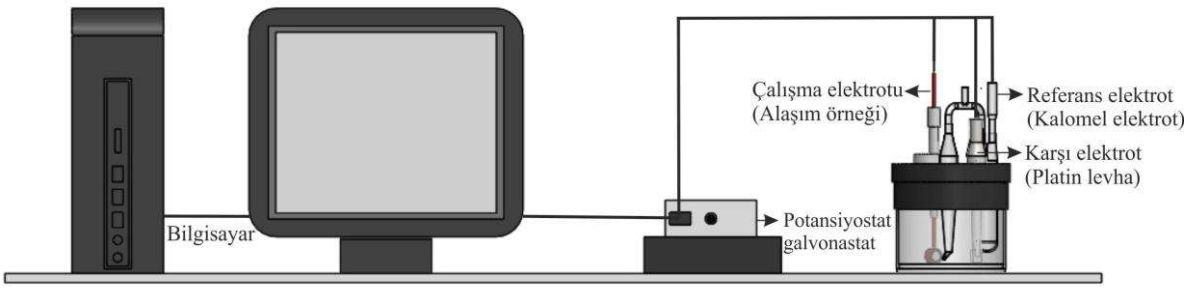
Şekil 1. İkili Al-Zn faz diyagramı

İçyapı incelemeleri için numuneler standart metalografik yöntemlerle hazırlandı. Zımparalama işlemlerinde sırasıyla 320, 600, 1200 ve 2000 numaralı zımparalar kullanıldı. Parlatma işlemlerinde ise sırasıyla 9 ve 3 µm tane boyutlu elmas ve 0,05 µm tane boyutlu kolloidal silika süspansiyonlar kullanıldı. Yüzeyi parlatılan numuneler sırasıyla 30 ml etil alkol + 15 ml saf su + 2 ml HCl ve %2 NaOH içeren saf su + NaOH ayıraçlarında yaklaşık olarak 5 saniye dağlandı. Dağlanan numuneler hem optik mikroskobunda (OM) hemde taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenerek içyapılarını gösteren fotoğraflar çekildi.

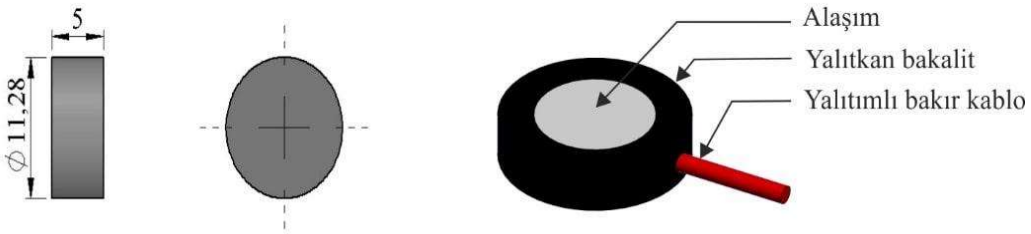
Alaşımların korozyon deneylerinin gerçekeleştirildiği elektrokimyasal deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 2'de verilmiştir. Bu deney düzeneği, potansiyostat/galvanostat, korozyon hücresi ve verilerin deney süresince devamlı kaydederek işlendiği bir bilgisayardan oluşmaktadır. Bu deney düzeneğinde referans elektrot olarak kalomel, karşı elektrot olarak 20×20 mm boyutlarında %99,98 saflıkta platin levha ve çalışma elektrodu olarak korozyon deney numunesi (alaşım örneği) kullanıldı. Korozyon deney numuneleri alaşım külçelerinden 1cm^2 yüzey alanı ve 5mm yüksekliğinde silindirik olacak şekilde Şekil 3(a)'da verildiği gibi talaşlı işlemle üretildi. Üretilen numuneler korozyona uğratılacak yüzeyleri açık kalacak şekilde soğuk bakalite alındıktan sonra (Şekil 3(b)), söz konusu yüzeyler sırasıyla 300, 600, 1200 ve 2000 numaralı zımpara ile parlatılma işlemine tabi tutuldu. Bu şekilde hazırlanan numuneler %3,5 oranında NaCl içeren saf su + NaCl çözeltisi içinde korozyon deneyine tabi tutuldu. Her bir alaşımın korozyon hızı (KH), tafel eğrisinden elde edilen $I_{kor.}$ değelerinin 1 no'lu eşitlikte kullanılmasıyla belirlendi.

$$KH = (3272 \times I_{kor.} \times EA)/(d \times A) \quad (1)$$

Bu eşitlikte, $I_{kor.}$ korozyon akımını, EA test edilen alaşımların eşdeğer ağırlığını, d test edilen alaşımların yoğunluğunu ve A'da test numunesinin yüzey alanını (1cm^2) ifade etmektedir. Deneylerde anot (numune) ile katot (referans elektrot) arasındaki fark -0,96V olarak gerçekleşti. Potansiyodinamik polarizasyon çevrimi için başlangıç gerilimi ($E_{baş}$), -0,20 V, bitiş gerilimi (E_{son}) +0,20 V, gerilim adımı ($E_{adım}$) 1 mV ve tarama hızı 5 mV/s olarak alındı. Korozyon deneyleri boyunca korozyon akımı ve gerilimi değerleri bir yazılım ile bilgisayar ortamında sürekli kaydedilerek Tafel polarizasyon eğrileri elde edildi.



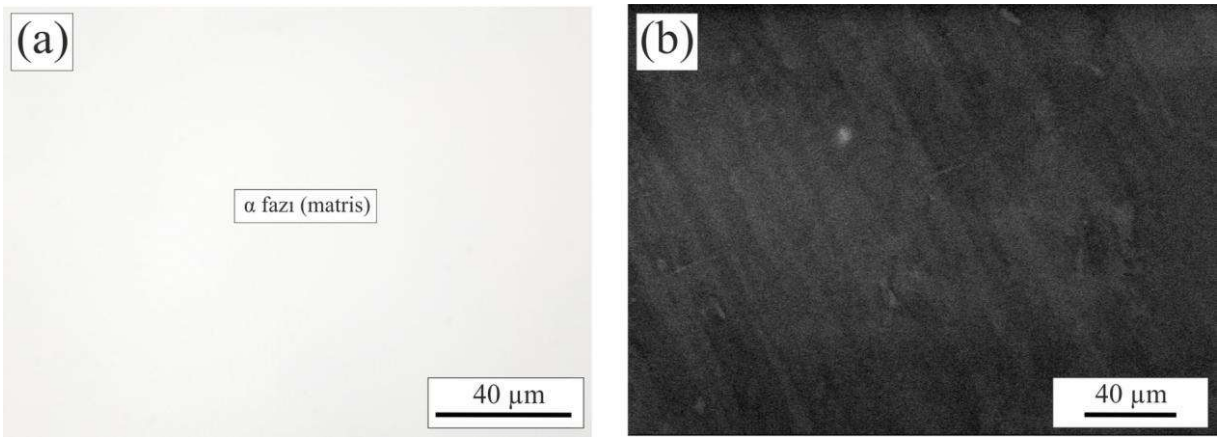
Şekil 2. Korozyon deney düzeneğinin şematik resmi



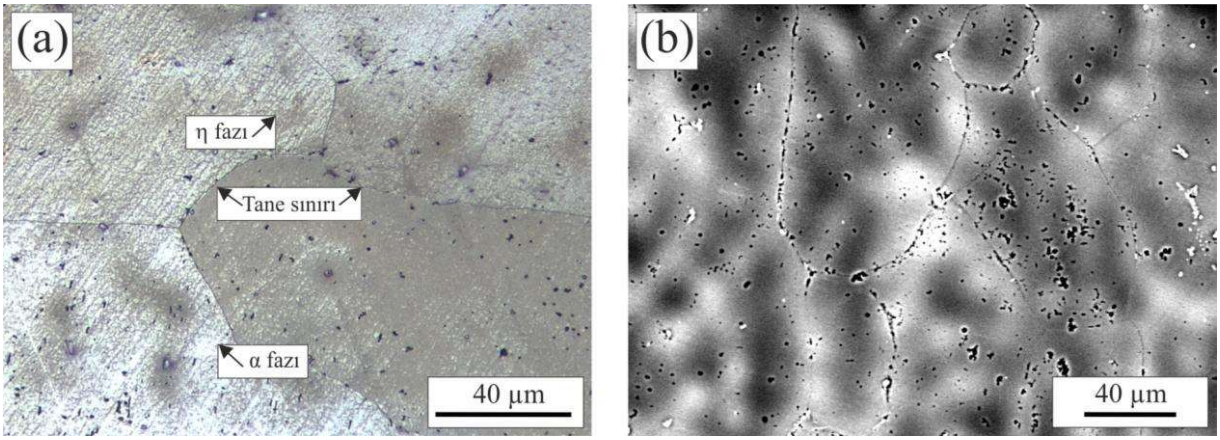
Şekil 3. Korozyon deney numunesinin a) teknik b) izometrik resmi

3.Bulgular ve Tartışma

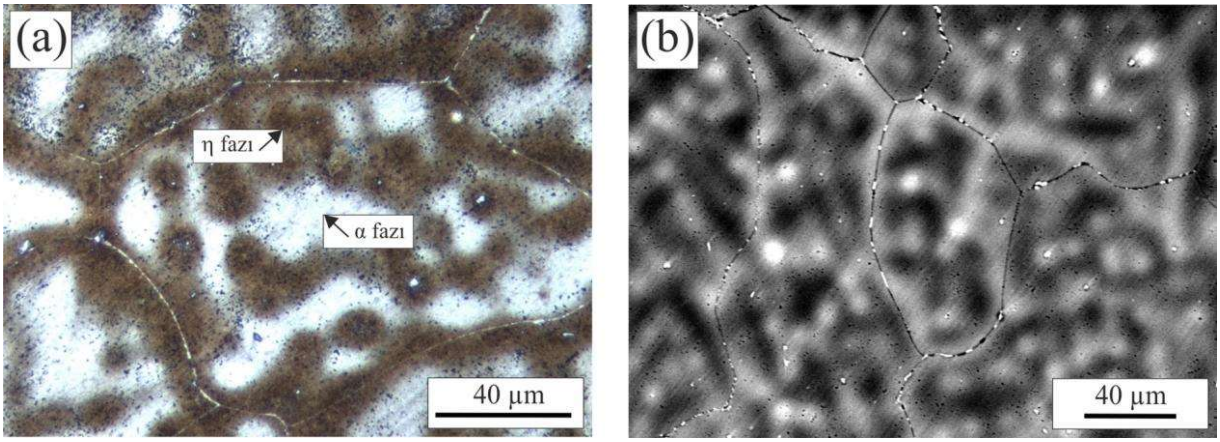
Üretilen alaşımların içyapılarını gösteren OM ve SEM fotoğrafları Şekil 4-7'de verilmiştir. Bu fotoğraflar Al-10Zn alaşımının içyapısının sadece α fazından oluştuğunu, Al-20Zn alaşımında η fazının α tanelerinin sınırlarında çökelmeye başladığı, daha yüksek çinko oranlarında ise α fazının belirgin şekilde dendritik bir görünüm aldığı η fazının ise bu dendritlerin etrafını çevrelediği görülmektedir. Al-(20-50)Zn alaşımlarında içyapının oluşumu literatürde Al-Zn faz diyagramı ve alaşımların katılaşma davranışına göre detaylı olarak açıklanmıştır [16]. Çinkonun alüminyum içerisinde katı durumda denge dışı döküm koşullarında %15 oranına kadar çözünebildiği ve bu nedenle ikili Al-(5-15)Zn alaşımlarının tek fazlı bir içyapı sergiledikleri, bu oran aşıldığında ise çözünürlük sınırları dışında kalan çinko atomlarının çökelmeye başladıkları ve genellikle α fazı sınırlarında çinkoca zengin η fazını oluşturduğu ortaya koyulmuştur [16]. Alaşımlardaki çinko oranının artmasıyla içyapıdaki η fazının hacimsel oranının artması hem α fazının dönüşümünün daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle hem de α fazı içerisinde çözünmüş durumda bulunan çinko oranının daha yüksek olması nedeniyle η fazının oluşması için bir başka deyişle α fazı içerisinde çözünmüş durumdaki çinko atomlarının α fazından ayrılması için gerekli difüzyonun kolaylaşmasından kaynaklanmış olabilir.



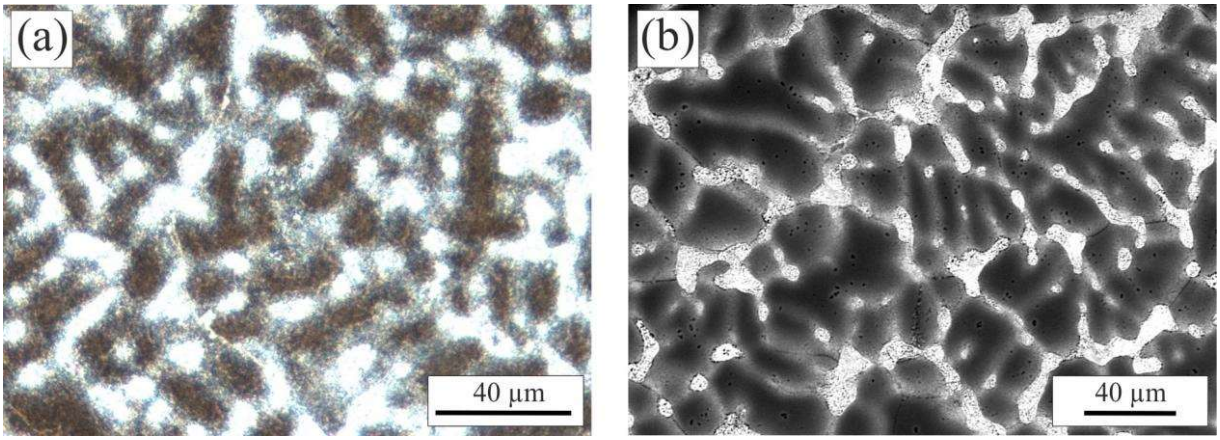
Şekil 4. Al-10Zn alaşımının içyapısını gösteren (a) OM ve (b)SEM fotoğrafı



Şekil 5. Al-20Zn alaşımının içyapısını gösteren (a) OM ve (b)SEM fotoğrafı



Şekil 6. Al-30Zn alaşımının içyapısını gösteren (a) OM ve (b)SEM fotoğrafı



Şekil 7. Al-50Zn alaşımının içyapısını gösteren (a)ışık mikroskobu ve (b)SEM fotoğrafı

Şekil 8-12'de incelenen Al-(10-50)Zn alaşımlarına ait korozyon deneyi numunelerinden korozyon deneylerine başlamadan önce ve korozyon deneyleri tamamlandıktan sonra alınan SEM görüntüleri, verilmiştir. Korozyona uğramış numunelerin yüzeylerinden elde edilen fotoğraflar fotoğraflarda söz konusu alaşımlarda korozyonun ağırlıklı olarak alüminyumca zengin α fazının sınır bölgelerinde veya η fazının yer aldığı dendritler arası bölgelerde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum dendritlerin sınırlarında ve dendiritler arası bölgelerde çinkonun daha yoğun olmasına ve alüminyum ile çinkonun galvanik serideki sıralamasına dayandırılarak açıklanabilir. Şöyle ki; galvanik serideki [17,18] sıralamaya göre standart elektrot potansiyeli 1,666 V olan çinko, standart elektrot potansiyeli 0,763 V olan alüminyuma göre daha aktif bir elementtir. Bir başka deyişle alüminyum çinkoya göre daha asil bir elementtir. Bu nedenle aynı ortamda bulunmaları durumunda çinkonun alüminyuma göre daha önce ve daha çok korozyona uğraması beklenir. Sistemde meydana gelen olası katodik reaksiyonlar;

$H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$ (2)

$O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ (3)

anodik reaksiyonlar ise;

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (4)

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ (5)

olarak yazılabilir.

Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonları ile OH^- iyonları arasında ise;

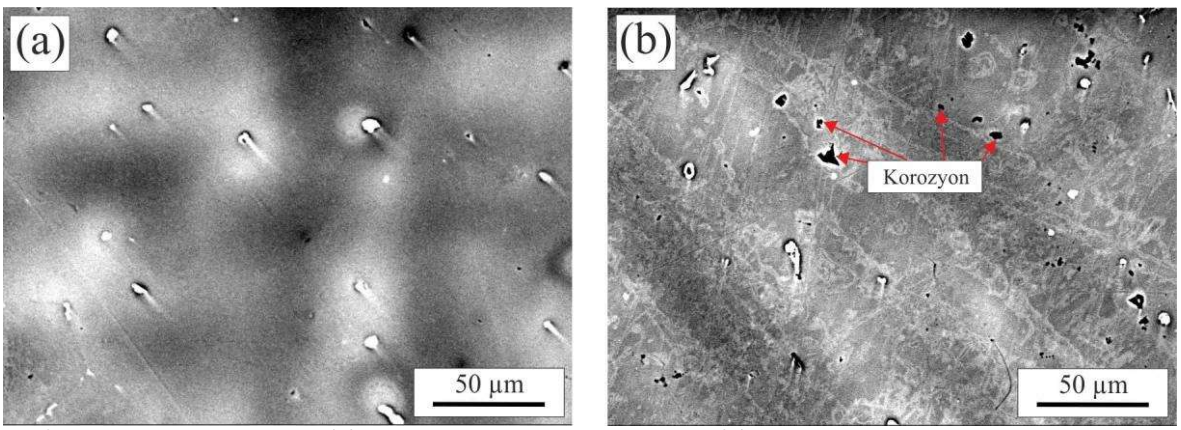
$Zn^{2+} + OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ (6)

$Al^{3+} + OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ (7)

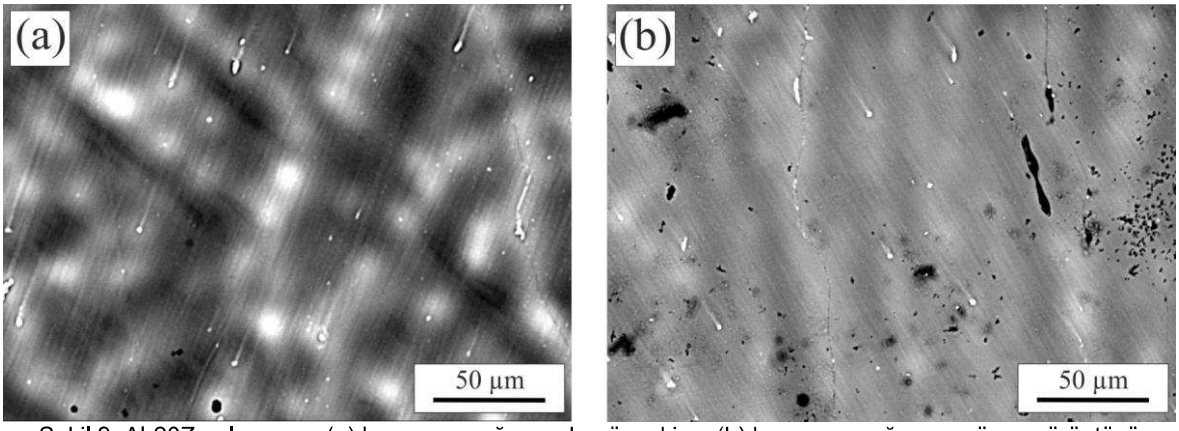
reaksiyonlarının gerçekleştiği düşünülmektedir.

Korozyona uğramış yüzeylerin SEM fotoğrafları Al-Zn alaşımlarında meydana gelen korozyonun seçimli korozyon olarak sınıflandırılabileceğini göstermektedir. Şöyle ki, bu korozyon türü bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin öncelikli olarak korozyona uğrayarak sistemden uzaklaşması şeklinde tanımlanmaktadır [17, 18]. Şekil 8-12'de verilen korozyona uğramış alaşım numunelerinin yüzeylerine ait SEM fotoğrafları da korozyonun öncelikli olarak çinko çökeltilerinde veya dendritler arası bölgede yer alan çinkoca zengin fazlarda meydana geldiğini göstermektedir.

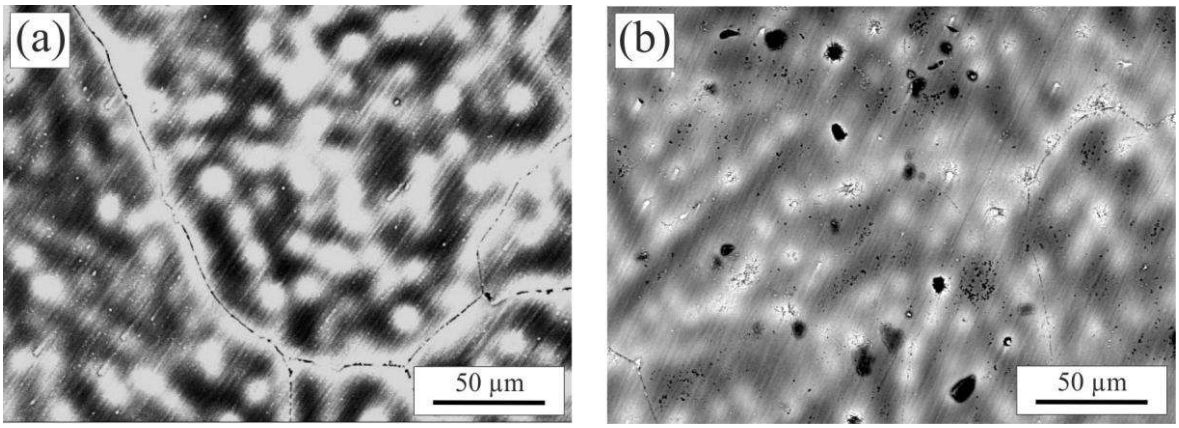
Test edilen alaşımların korozyon deneylerinden elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 13'te, bu eğrilerden elde edilen korozyon akımı değerlerinin ve korozyon akımı değerlerinin 1 nolu eşitlikte kullanılmasıyla elde korozyon hızı değerlerinin çinko oranına göre değişimini gösteren eğriler ise Şekil 14'te verilmektedir. Bu eğriler korozyon akımı ve korozyon hızı değerlerinin artan çinko oranı ile arttığını göstermektedir. Korozyon akımının artan çinko oranı ile artması anodik reaksiyonun artan çinko oranı ile artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Korozyon hızının artan çinko oranı ile artması da 1 nolu eşitlikten anlaşılacağı üzere korozyon hızının korozyon akımıyla doğru orantılı olmasından kaynaklanmıştır. Şekil 14'teki eğrilerden de görüleceği üzere korozyon hızı korozyon akımına paralel artmaktadır.



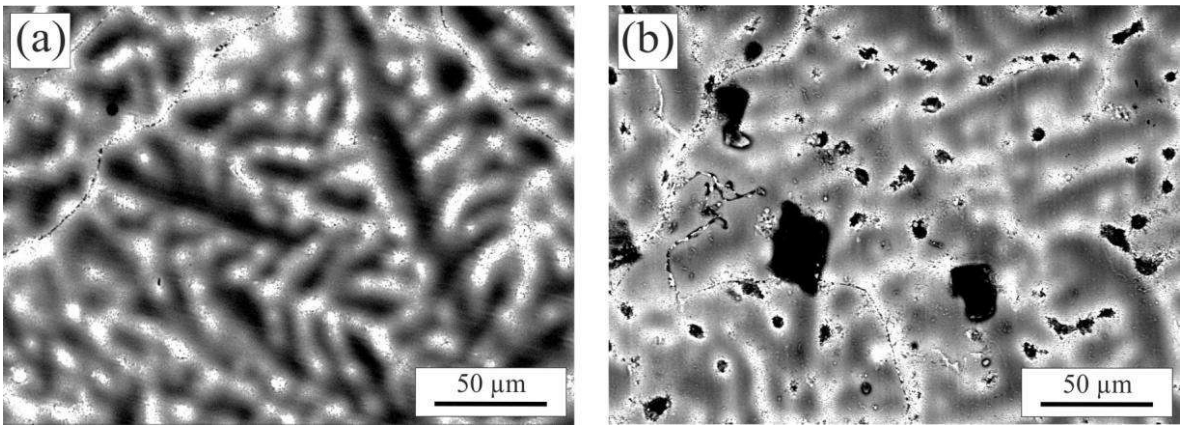
Şekil 8. Al-10Zn alaşmının (a) korozyona uğramadan önceki ve (b) korozyona uğramış yüzey görüntüsü



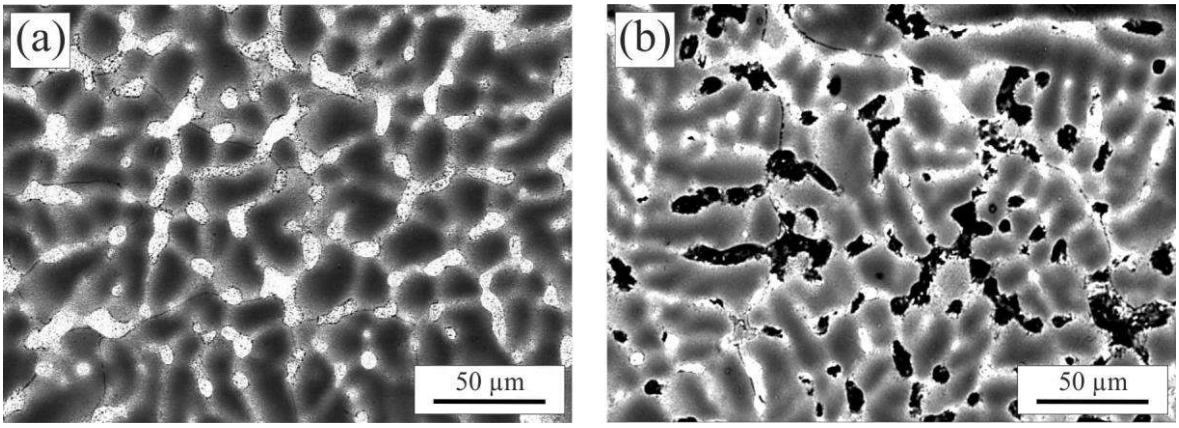
Şekil 9. Al-20Zn alaşmının (a) korozyona uğramadan önceki ve (b) korozyona uğramış yüzey görüntüsü



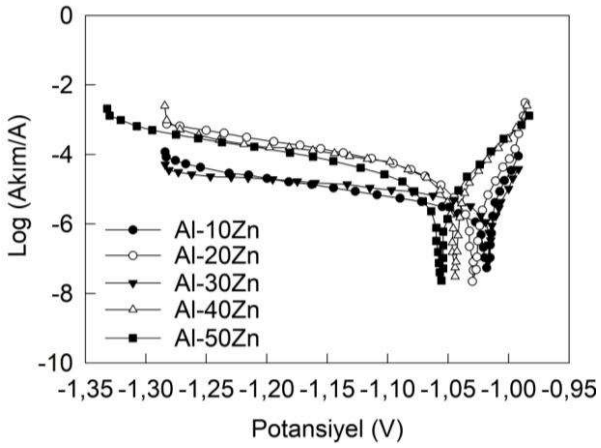
Şekil 10. Al-30Zn alaşmının (a) korozyona uğramadan önceki ve (b) korozyona uğramış yüzey görüntüsü



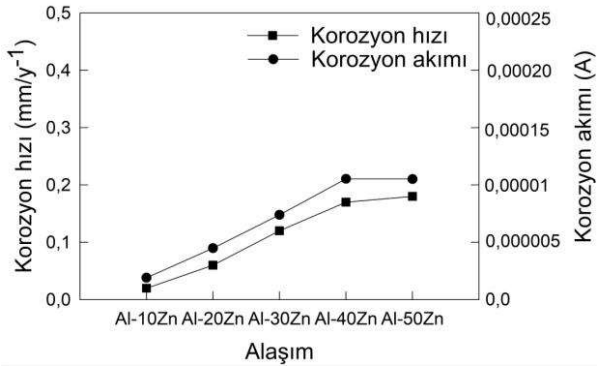
Şekil 11. Al-40Zn alaşmının (a) korozyona uğramadan önceki ve (b) korozyona uğramış yüzey görüntüsü



Şekil 12. Al-50Zn alaşmının (a) korozyona uğramadan önceki ve (b) korozyona uğramış yüzey görüntüsü



Şekil 13. Al-(10-50)Zn alaşımlarının tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 14. Çinko oranına göre ikili Al-Zn alaşımlarının korozyon akımı ve hızındaki değişimleri gösteren eğriler

4. Sonuçlar

1. Al-10Zn alaşımının içyapısı sadece alüminyumca zengin α fazından (katı çözelti), Al-(20-50)Zn alaşımlarının içyapısı ise alüminyumca zengin α dendritleri ve çinkoca zengin η fazından oluşmaktadır.
2. Al-(10-50)Zn alaşımlarında çinko oranı arttıkça η fazının içyapıdaki hacimsel oranı artmaktadır.
3. Al-Zn alaşımlarında çinko oranı arttıkça korozyon akımı ve korozyon hızı değerleri artmaktadır.
4. Al-Zn alaşımlarında çinkoca zengin η fazı öncelikli olarak korozyona uğramaktadır.

Kaynaklar

[1]Altenpohl D.G., Aluminum Technology, Applications and Environment The Aluminum Association Inc. and TMS, Washington, 1998.
[2]Kaufma, J.G. and Rooy E.L., Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes and Applications, ASM International, 2004.
[3]Dursun, T; Soutis, C, Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys, Materials and Design, 56, 862–871, 2014.
[4]Gervais, E; Levert, H; Bess, M, The development of a family of zinc-based foundry alloys, American Foundrymen's Society Transaction, 88 , 183-194, 1980.
[5]Delneuville, P, Tribological behaviour of Zn-Al alloys (ZA27) compared with bronze when used as a bearing material with high load and very low speed, Wear, 105, 283-292, 1985.
[6]Savaşkan, T; Alemdağ, Y, Effects of Pressure and Sliding Speed on the Friction and Wear Properties of Al-40Zn-3Cu-2Si Alloy: A Comparative Study with SAE 65 Bronze, Materials Science and Engineering A, 496 517-523, 2008.
[7]Prasad, B.K, Sliding Wear Response of a Zinc-based Alloy and its Composite and Comparison With a Gray Cast Iron: Influence of Exeternal Lubrication and Microstructural Features, Materials Science and Engineering A, 392, 427-439, 2005.
[8]Savaşkan, T; Azaklı, Z, An Investigation of Lubricated Friction and Wear Properties of Zn-40Al-2Cu-2Si Alloy in Comparison with SAE 65 Bearing Bronze, Wear 264 (2008) 920-928
[9]Mondal, D.P; Das, S; Rajput, V, Effect of Zinc Concentration and Experimental Parameters on High Stress Abrasive Wear Behaviour of Al-Zn Alloys: A Factorial Design Approach, Materials Science and Engineering A, 406, 24-33, 2005.
[10]Savaşkan, T; Pürçek, G; Murphy, S, Sliding Wear of Cast Zinc-Based Alloy Bearing under Static and Dynamic Loading Conditions, Wear, 252, 693-703, 2002.
[11]Ünlü, B.S; Yılmaz, S.S; Kurgan, N, Compare of Wear and Mechanical Properties of Bronze-Ferrous, P/M-Casting Bearings, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), 990-993. 2009.
[12]Lee, P.P; Savaşkan, T; Laufer, E, Wear Resistance and Microstructure of Zn-Al-Si and Zn-Al-Cu Alloys, Wear, 117, 79-89, 1987.
[13]Savaşkan, T; Hekimoğlu, A.P, Structure and mechanical properties of Zn-(5-25) Al alloys, International Journal of Materials Research, 105(11), 1084-1089, 2014.
[14]Savaşkan, T; Bican, O; Alemdağ, Y, Developing aluminium-zinc-based a new alloy for tribological applications. Journal of Materials Science, 44(8), 1969-1976, 2009.
[15]Savaşkan, T; Hekimoğlu, A.P; Pürçek, G, Effect of copper content on the mechanical and sliding wear properties of monotectoid-based zinc-aluminium-copper alloys. Tribology International, 37(1), 45-50, 2004.
[16] Hekimoğlu, A.P; Turan, Y.E, Çinko oranının Al-(5-50)Zn alaşımlarının yapısal ve mekanik özelliklerine etkisi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9,16-25, 2019.
[17] Cao, Z; Kong, G; Che, C; Wang, Y, Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution. Applied Surface Science, 426, 67-76, 2006.
[18] Savaşkan, T, Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, 5th. ed., Trabzon, 2009.