

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CORSON ALAŞIMLARININ KOROZYON  
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

**NACİYE GÜRSOY**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CORSON ALAŞIMLARININ KOROZYON**  
**DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

**NACİYE GÜR SOY**

**Doç.Dr. Ş. Hakan ATAPEK**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi** .....

**Doç.Dr. Hatice ÖZKAZANÇ**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi** .....

**Doç.Dr. Alptekin KISASÖZ**  
**Jüri Üyesi, Kırklareli Üniversitesi** .....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 24.09.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez süresince çalışmalarına yön veren, her konuda destekleyen, lisans öğreniminden günümüze bilgilerinden faydalandığım danışman hocam Doç. Dr. Ş. Hakan Atapek'e sonsuz teşekkür ederim. Alaşımın dökümünde sağlamış olduğu desteklerden dolayı Sağlam Metal A.Ş ailesine teşekkürlerimi sunarım. Korozyon deneylerinde her türlü bilgi ve desteği sağlayan, çalışmalarımın ilerlemesinde büyük katkıları olan Doç. Dr. Hatice Özkazanç'a da teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca, evde ve okulda bana her şekilde destek olan canım arkadaşım Bilge Karakaya'ya, laboratuvar çalışmalarım boyunca her daim destek olan Metalurji ve Malzeme Müh. Ceren Güven'e, çalışmalarımın yardımcıları eksik etmeyen Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. C. Koray Gencay'a, Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. Volkan Terzioğlu'na ve tez süresince bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, desteklerini esirgemeyen Kartal Bombe İmalat Müdürü Makine Müh. Caner Küçükköse'ye teşekkürlerimi sunarım.

Lise sıralarımdan beri her zaman yanımda olan, her konuda destekleyen, çalışmalarım boyunca şahsımı her zaman motive eden yol arkadaşım ve sevgili eşim Oğuzhan Kandemir'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, her konuda yanımda olan, beni ben yapan annem Ayşe Gürsoy'a, kardeşlerim Murat Gürsoy'a, Neşet Gürsoy'a, İbrahim Gürsoy'a, Emre Gürsoy'a, Ummahan Gürsoy'a ve son olarak bütün ömrü boyunca bizler için çabalayan, onurlu bir duruşu bizlere miras bırakan babam Mehmet Gürsoy'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eylül - 2021

Naciye GÜRSOY

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
GİRİŞ .....	1
1. Cu-Ni-Si ALAŞIMLARI VE METALURJİSİ .....	2
1.1. Cu-Ni-Si Alaşımının Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	2
1.2. Cu-Ni-Si Alaşımının Özellikleri Üzerine Alaşım Elementi ve Isıl İşlem Etkisi.....	4
2. ALAŞIMLARIN KOROZYONU VE CORSON ALAŞIMLARI ÜZERİNE İNCELEMELER.....	17
2.1. Alaşımın Korozyonu .....	17
2.2. Korozyon Ölçüm Yöntemleri .....	19
2.3. Corson Alaşımının Korozyonuna Yönelik İncelemeler.....	23
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	35
3.1. Döküm Yöntemiyle Üretilmiş Corson Alaşımının Tanıtımı.....	35
3.2. Metalografik İşlemler ve Mikroyapı İncelemeleri .....	35
3.3. Korozyon Testleri ve Testler Sonrası Yüzey Karakterizasyonu .....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	37
4.1. Alaşımın Mikroyapısal ve Mekanik Karakterizasyonu.....	37
4.2. Elektrokimyasal Korozyon Test Verilerinin Değerlendirilmesi .....	45
4.3. Daldırma Testleri Sonrası Yüzey Karakterizasyonu .....	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	64
KAYNAKLAR .....	66
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	72
ÖZGEÇMİŞ .....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Farklı Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si alaşımlarında yaşlandırma zamanına bağlı özellik değişimi; (a) sertlik ve (b) elektriksel iletkenlik değişimi.....	5
Şekil 1.2.	Farklı Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si alaşımlarının 500 °C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırma sonrası IM mikroyapıları (a-c) ve değişen Ni:Si oranına bağlı olarak tane boyutu dağılımı (d-f).....	6
Şekil 1.3.	Farklı Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si alaşımlarının 500 °C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırma sonrası TEM mikroyapıları (a-c) ve değişen Ni:Si oranına bağlı olarak çökelti boyutu dağılımları (d-f).....	7
Şekil 1.4.	Alüminyum katkısı ile modifiye edilmiş Cu-Ni-Si alaşımının döküm ve homojenize edilmiş matrislerine ait IM görüntüleri; (a) döküm ve (b) homojenize Cu-6Ni-1.4Si alaşımı, (c) döküm ve (d) homojenize Cu-6Ni-1Si alaşımı .....	9
Şekil 1.5.	Modifiye edilmiş Cu-Ni-Si alaşımlarının döküm konumuna ait IM görüntüleri; (a) Cu-8.0Ni-1.8Si, (b)Cu-8.0Ni-1.8Si0.15Mg, (c)Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al ve (d) Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg .....	9
Şekil 1.6.	Cu-2Ni-1Si alaşımında 450 °C sıcaklıkta yaşlandırma zamanına bağlı olarak alaşım sertliğindeki değişim .....	11
Şekil 1.7.	Değişken Ni:Si oranına sahip Corson alaşımlarının özellikleri üzerine çözeltiye alma işlemi sonrası soğuk deformasyon etkisi; (a) Cu-2.4Ni-2Si, (b) Cu-2.6Ni-2Si ve (c) Cu-3.1Ni-1.4Si.....	12
Şekil 1.8.	Farklı sıcaklıklarda yaşlandırılmış Corson alaşımları için yaşlandırma zamanına bağlı olarak sertlik (a ve c) ve elektriksel iletkenlik (b ve d) değişimleri; (a ve b) Cu-6Ni-1.4Si ve (c ve d) Cu-6Ni-1Si-0.5Al.....	14
Şekil 1.9.	Su verme sonrası farklı oranlarda soğuk deforme edilmiş ve yaşlandırılmış Corson alaşımları için yaşlandırma zamanına bağlı olarak sertlik (a ve c) ve elektriksel iletkenlik (b ve d) değişimleri; (a ve b) Cu-6Ni-1.4Si ve (c ve d) Cu-6Ni-1Si-0.5Al.....	15
Şekil 1.10.	Su verilmiş Cu-6Ni-1.4Si alaşımında % 50 deformasyon sonrası 450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde matris içerisinde nikel silisit oluşumları; (a) 10 dakika, (b) 60 dakika, (c ve d) 120 dakika .....	15
Şekil 1.11.	Su verilmiş Cu-6Ni-1Si-0.5Al alaşımında % 50 deformasyon sonrası 450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde matris içerisinde nikel silisit oluşumları; (a) 10 dakika, (b) 60 dakika, (c ve d) 120 dakika .....	16

Şekil 2.1.	Elektrokimyasal ölçüm yöntemleri .....	20
Şekil 2.2.	Tafel Ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak elde edilen akım yoğunluğuna bağlı korozyon potansiyel değişimi.....	21
Şekil 2.3.	Polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak elde edilen akım yoğunluğuna bağlı korozyon potansiyel değişimi.....	22
Şekil 2.4.	Farklı çözeltilerde test edilen Cu-Ni-Si alaşımı için zamana karşılık korozyon hız değişimi .....	24
Şekil 2.5.	Doymuş H <sub>2</sub> S ortamında farklı sürelerde test edilen Cu- Ni-Si alaşım yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait SEM görüntüleri ve EDS datası; (a) 24 saat, (b) 48 saat, (c) 120 saat ve (d) 120 saatlik etkileşim sonrası korozyon ürününü gösteren SEM görüntüsü .....	25
Şekil 2.6.	Farklı zamanlarda doymuş H <sub>2</sub> S ortamında test edilen Cu-Ni-Si alaşımının yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait XRD datası.....	25
Şekil 2.7.	NaCl ortamında farklı sürelerde test edilen Cu-Ni-Si alaşım yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait SEM görüntüleri ve EDS datası; (a) 24 saat, (b) 48 saat, (c) 96 saat ve (d) 120 saatlik etkileşim sonrası korozyon ürünü .....	26
Şekil 2.8.	Farklı zamanlarda NaCl ortamında test edilen Cu-Ni-Si alaşımının yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait XRD datası.....	27
Şekil 2.9.	Farklı sürelerde yaşlandırılmış Cu-Ni-Si alaşımlarının farklı sürelerde ağ.-% 3.5 NaCl çözelti ile etkileşimi sonrası polarizasyon eğrileri; (a) 0, (b) 1, (c) 7 ve (d) 14 gün.....	28
Şekil 2.10.	Farklı sürelerde yaşlandırılmış alaşımların ağ.-% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde 30 günlük etkileşimi sonrası yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) ideal yaşlandırılmış-14 gün, (b) ideal yaşlandırılmış-30 gün,(c) pik yaşlandırılmış-14 gün, (d) pik yaşlandırılmış-30 gün.....	30
Şekil 2.11.	Farklı sürelerde yaşlandırılmış alaşımların ağ.-% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde 30 günlük etkileşimi sonrası yüzeylere ait XRD datası .....	30
Şekil 2.12.	Farklı sürelerde ağ.-% 3.5 NaCl çözeltisine maruz bırakılmış modifiye bir Corson alaşımı için polarizasyon eğrileri.....	31
Şekil 2.13.	% 3.5 NaCl çözeltisine farklı sürelerde maruz kalmış modifiye Corson alaşım yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri (a-d) ve işaretlenmiş bölgelere ait EDS analizleri (g ve h); (a,b) 1 saat ; (c,d) 2 gün; (e,f) 30 gün:(g) "b" görselinde yer alan korozyon ürününe ait ve (h) "d" görselinde yer alan korozyon ürününe ait EDS analizi .....	32
Şekil 4.1.	CNS alaşımının parlatılmış konumuna ait IM görüntüleri.....	37
Şekil 4.2.	CNS alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) kaba ve ince çökeltiler .....	38
Şekil 4.3.	Şekil 4.2’de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası; (a) “1” ve (b) “2” no’lu bölge.....	38
Şekil 4.4.	CNS alaşımının katılaşma yapısını gösteren bir SEM görüntüsü .....	39

Şekil 4.5.	Aluminyum ve magnezyum katkısı ile modifiye edilmiş döküm alaşımlarının parlatılmış konumlarına ait IM görüntüleri; (a) CNS-Al ve (b) CNS-Mg .....	39
Şekil 4.6.	Aluminyum ve magnezyum katkısı ile modifiye edilmiş alaşımların dağlanmış konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) CNS-Al ve (b) CNS-Mg .....	40
Şekil 4.7.	Şekil 4.6a'da CNS-Al alaşımı için verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası; (a) "1" ve (b) "2" no'lu bölge .....	40
Şekil 4.8.	Şekil 4.6b'de CNS-Mg alaşımı için verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası; (a) "1" ve (b) "2" no'lu bölge .....	41
Şekil 4.9.	Döküm alaşımlarının katılaşma yapısında bulunan ikincil faz miktarı .....	42
Şekil 4.10.	Aluminyum ve magnezyum katkısı ile modifiye edilmiş döküm alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) CNS-Al ve (b) CNS-Mg .....	42
Şekil 4.11.	Döküm alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al ve (c) CNS-Mg .....	43
Şekil 4.12.	Döküm alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al ve (c) CNS-Mg .....	43
Şekil 4.13.	Döküm alaşımlarına ait SDAS değerleri .....	44
Şekil 4.14.	Döküm alaşımlarına ait tane boyutları .....	44
Şekil 4.15.	Döküm alaşımlarının sertlik değerleri .....	45
Şekil 4.16.	Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri .....	46
Şekil 4.17.	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri .....	46
Şekil 4.18.	Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait Nyquist eğrileri .....	48
Şekil 4.19.	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait Nyquist eğrileri .....	48
Şekil 4.20.	Empedans eğrileri için eşdeğer devre modeli .....	49
Şekil 4.21.	Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al ve (c) CNS-Mg .....	50
Şekil 4.22.	Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri .....	50
Şekil 4.23.	Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c) .....	51
Şekil 4.24.	Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri .....	52
Şekil 4.25.	Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c) .....	52
Şekil 4.26.	Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri .....	53

Şekil 4.27. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c).....	54
Şekil 4.28. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	54
Şekil 4.29. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.30. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c).....	55
Şekil 4.31. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.32. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c).....	56
Şekil 4.33. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.34. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c).....	57
Şekil 4.35. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	58
Şekil 4.36. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.37. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının Şekil 4.36b’de verilen görüntüsü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (a ve b).....	59
Şekil 4.38. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.39. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının Şekil 4.38b’de verilen görüntüsü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (a ve b).....	60
Şekil 4.40. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.41. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının Şekil 4.40b’de verilen görüntüsü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (a ve b).....	61
Şekil 4.42. Asit ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	61
Şekil 4.43. Asit ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	62
Şekil 4.44. Asit ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	62



Şekil 4.45. Asit ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	63
Şekil 4.46. Asit ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	63
Şekil 4.47. Asit ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg.....	63



## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Değişken Ni:Si oranına sahip bazı ticari Corson alaşımlarının kimyasal kompozisyonları.....	3
Tablo 1.2. C19010 alaşımına ait bazı fiziksel özellikler .....	4
Tablo 1.3. C19010 alaşımına ait bazı mekanik özellikler .....	4
Tablo 3.1. Döküm ile üretilen alaşımlara ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.- %).....	35
Tablo 4.1. Alaşımlar için ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler .....	47
Tablo 4.2. Alaşımlar için 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözelti ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler .....	47
Tablo 4.3. Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında test edilen alaşımlara ait elektrokimyasal empedans parametreleri.....	49
Tablo 4.4. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözelti ortamında test edilen alaşımlara ait elektrokimyasal empedans parametreleri .....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\gamma$	: Östenit fazı
$\alpha$	: Ferrit fazı
$\delta$	: Ferrit fazı
$i_{kor}$	: Korozyon akım yoğunluğu
$E_{kor}$	: Korozyon potansiyeli
$R_s$	: Çözelti direnci
$n$	: Elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısı
$R_1$	: Metalin yük transfer direnci
$R_2$	: Pasif tabaka direnci
$R_p$	: Polarizasyon direnci
$Q$	: Sabit faz elementi

### Kısaltmalar

AC	: Alternative Current (Alternatif Akım)
EDS	: Energy Dispersive Spectrometer (Enerji Dağılımlı X-Işın Spektrometresi)
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
HV	: Hardness of Vickers (Vickers Sertliği)
mpy	: Mills Per Year (Yılda Mil)
mmd	: Millimeter Per Day (Yılda Milimetre)
IACS	: International Annealed Copper Standard (Uluslararası Tavlanmış Bakır Standardı)
IM	: Işık Mikroskobu
IPY	: Inches Penetration Per Year (Yılda İnç Penetrasyon)
LP	: Linear Polarization (Lineer Polarizasyon)
OES	: Optical Emission Spectroscopy (Optik Emisyon Spektroskopisi)
SDSA	: Secondary Dendrite Arm Spacing (İkincil Dendrit Kolları Ara Mesafesi)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TP	: Tafel Polarization (Tafel Polarizasyonu)
XRD	: X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)

## CORSON ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada, yüksek Ni:Si oranına sahip Corson (Cu-Ni-Si) alaşımlarının korozyon davranışı üzerine alüminyum ve magnezyum alaşım elementlerinin etkileri incelenmiştir. Çalışma kapsamında, Cu-6.68Ni-1.67Si, Cu-6.22Ni-1.30Si-0.13Al ve Cu-6.29Ni-1.31Si-0.14Mg (ağ.-%) kompozisyonuna sahip biyet malzemelerin döküm ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Alüminyumun ve magnezyumun bakır matrisi içerisinde çözünmesinden dolayı alaşımlama ile hem katılaşma yapısında sınırlar boyunca  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si faz miktarı artmış hem de daha ince bir yapı elde edilmiştir. Matris içerisinde bakırca zengin katı ergiyikten oldukça ince dağılımlı  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si çökeltilerinin oluşumu da izlenmiştir. Alaşımların korozyon davranışı başlangıçta değişken ortamlarda (%3,5 NaCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) potansiyodinamik ölçümler ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümler, alüminyum ve magnezyum katkısı ile modifiye edilen alaşımların korozyon akım yoğunluklarının azaldığını ve alaşımlama neticesinde malzemelerin korozyon direncinin arttığını göstermiştir. Çözeltiler içerisinde zamana bağlı daldırma testleri sonrasında her bir alaşımın yüzeyindeki kimyasal bozunum da mikroskopik olarak takip edilmiş olup, alaşımlamanın bir sonucu olarak bozunumun nispeten azalabildiği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Corson Alaşımları, Katılaşma, Korozyon, Mikroyapı.

## INVESTIGATION OF THE CORROSION BEHAVIOR OF CORSON ALLOYS

### ABSTRACT

In this study, the effects of aluminum and magnesium alloying elements on the corrosion behavior of Corson (Cu-Ni-Si) alloys having high Ni:Si ratio were investigated. Within the scope of the study, billet materials with a composition of Cu-6.68Ni-1.67Si, Cu-6.22Ni-1.30Si-0.13Al and Cu-6.29Ni-1.31Si-0.14Mg (wt.%) were produced by casting. Since aluminum and magnesium were dissolved in the copper matrix, both the amount of  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si phase increased along the boundaries in the solidification structure and a finer cast structure were obtained by alloying. The formation of very finely dispersed  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si precipitates from the copper rich solid solution in the matrix was also observed. The corrosion behavior of the alloys was initially determined by potentiodynamic measurements in variable solutions (3.5% NaCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The measurements showed that the corrosion current densities of alloys modified with aluminum and magnesium additives decreased and the corrosion resistance of the alloys increased as a result of alloying. After the time-dependent immersion tests in solutions, the chemical degradation on the surface of each alloy was also followed microscopically, and it was observed that the degradation could be relatively reduced as a result of alloying.

**Keywords:** Corson Alloys, Solidification, Corrosion, Microstructure.

## GİRİŞ

Teknolojilerdeki gelişime paralel olarak malzemelerden istenilen gereksinimler giderek artmakta ve hassaslaşmaktadır. Çalışma sırasında iyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi bu aşamada önem arz etmektedir [1]. Yüksek mukavemete sahip bakır alaşımları robot, otomobil ve elektrik-elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze Cu-Be alaşımları ~1200 MPa seviyesindeki yüksek mukavemetleri ve ~22 %IACS (International Annealed Copper Standard) seviyesindeki elektriksel iletkenlikleri nedeni ile bahsi geçen endüstrilerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2, 3]. Ancak berilyum metalurjisinin yüksek seviyede toksisite içermesi ve bu malzemenin özellikle yüksek sıcaklıklarda düşük gerilme gevşemesi sergilemesi malzemenin birçok konstrüksiyon parçasının imalatında kullanım kısıtlamasına neden olabilmektedir. Son yıllarda Cu-Be alaşımlarına ikame edebilen yüksek mukavemete sahip çevre dostu bakır alaşımlarının üretimi bir trend haline gelmiştir. Bu açıdan bakıldığında, Cu-Ni-Sn [4, 5], Cu-Ni-Al [6], Cu-Ti [7, 8], Cu-Ni-Si [9], Cu-Ni-Zn [10] alaşımları ve metalurjisi üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, yüksek Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si (Corson) alaşımının Al ve Mg katkısı ile bileşimsel modifikasyonu sağlanarak katılaşma yapıları incelenmiştir. Döküm alaşımlarının mikroyapısal bileşenlerine bağlı olarak mekanik ve kimyasal özelliklerindeki değişimler izlenmiştir. Alaşımların korozyon davranışı hem tuzlu su hem de asidik karakterdeki çözeltiler içerisinde elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesi ve çözelti içerisinde zamana bağlı daldırma testleri yapılarak irdelenmiştir. Elektrokimyasal testler tipik üç elektrot sistemine dayalı potansiyodinamik ölçümler ile belirlenmiştir. Daldırma testleri ile zamana bağlı olarak alaşımların yüzey bozunumları mikroskobik incelemeler ile gözlemlenmiştir. Yapılan ölçümler ve gerçekleştirilen gözlemler, Al ve Mg katkısı ile modifiye edilen döküm alaşımlarının korozyon akım yoğunluklarının azaldığını, alaşımlama ile döküm malzemelerinin korozyon direncinin arttığını ve alaşımlamanın bir sonucu olarak bozunumun nispeten azalabildiği göstermiştir.

## 1. Cu-Ni-Si ALAŞIMLARI VE METALURJİSİ

Bu bölümde, başlangıçta Cu-Ni-Si alaşımlarının genel özellikleri ve kullanım alanları tanıtılacak olup, daha sonrasında ise alaşımın fiziksel metalurjisi üzerinde durulacaktır. Seçili kaynakçalardan alıntılar yapılarak alaşımın kimyasal bileşimine ve mikroyapısına bağlı olarak özelliklerindeki değişimler irdelenecektir.

### 1.1. Cu-Ni-Si Alaşımlarının Özellikleri ve Kullanım Alanları

Cu-Be alaşımları sahip oldukları yüksek elektriksel iletkenlik (~ %25 IACS) ve yüksek mukavemet (~1000 MPa) özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak berilyum elementinin yüksek toksisitesi ve berilyum alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda düşük gerilme gevşeme mukavemetine sahip olması Cu-Be alaşımlarına alternatif yeni bakır alaşımlarının geliştirilmesine katkı sunmuştur. Yeni bakır alaşımları arasında Corson alaşımları olarak da bilinen Cu-Ni-Si alaşımları da gelmektedir. Değişken nikel ve silisyum içeriğine sahip olabilen Corson alaşımları 800-1200 MPa mukavemete sahip olabilmektedir. Alaşımın mukavemetini belirleyen önemli bir etken kimyasal kompozisyonda bulunan Ni:Si oranıdır. Yüksek nikel ve silisyum içeriğinde alaşımın mukavemeti artabilmektedir [11].

Değişken Ni:Si oranına sahip bazı ticari Corson alaşımlarının kimyasal kompozisyonları Tablo 1.1'de verilmiştir [12-15]. Tabloda bakır içeriği balans olarak değerlendirilmelidir. Bu alaşımların yüksek mukavemet ve orta seviye iletkenlikleri ile endüstriyel malzeme olarak kullanımı yaygındır. Bunun dışında alaşımın iyi şekillendirebilme kabiliyeti göstermesi, yüksek ısı direncine ve yeterli gerilmeli korozyon direncine sahip olması da tercihen kullanım nedenleri arasında gelmektedir [16]. Elektronik ve elektromekanik parçalar başta olmak üzere kontak malzemesi ve otomobil terminal malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Yüksek nikel ve silisyum konsantrasyonlarına sahip Cu-Ni-Si alaşımları daha yüksek mukavemet ve yeterli iletkenliğe sahip olduğundan elastik iletken yayların ve elastik iletken anahtarların üretimine yönelik potansiyel malzemelerdir [11].

Tablo 1.1. Değişken Ni:Si oranına sahip bazı ticari Corson alaşımlarının kimyasal kompozisyonları [12-15]

Alaşım	Kimyasal kompozisyon, ağırlıkça - %							
	Ni	Si	Mg	Pb	Zn	Fe	Mn	P
C19010	min. 0.80	min. 0.15						min 0.01
	maks. 1.80	maks. 0.35	-	-	-	-	-	maks. 0.05
C19015	min. 0.50	min. 0.10	min 0.02					min 0.02
	maks. 2.40	maks. 0.40	maks. 0.15	-	-	-	-	maks. 0.20
C64700	min. 0.50	min. 0.10						
	maks. 2.40	maks. 0.40	-	maks. 0.09	maks. 0.50	maks. 0.10	-	-
C70250	min. 2.20	min. 0.25	min 0.05					
	maks. 4.20	maks. 1.20	maks. 0.20	maks. 0.05	maks. 1.00	maks. 0.20	maks. 0.10	-

Tablo 1.2’de tipik bir Corson alaşımı olan C19010 alaşımının fiziksel özellikleri tanıtılmıştır. İlgili tabloda malzemenin sahip olduğu ergime sıcaklığı, yoğunluğu, ısıl genişleme katsayısı, ısıl iletkenliği, elektriksel iletkenliği ve elastik modül değeri listelenmiştir. Tablo 1.3’te ise bu alaşımın tipik mekanik özellikleri verilmiştir. Görüleceği üzere, alaşımın mekanik özellikleri esasen alaşımın temper koşuluna göre değişebilmektedir.

Bileşimsel olarak modifiye edilmiş Corson alaşımlarına uygulanan herhangi bir termomekanik işlem alaşımların aynı zamanda elektriksel iletkenliğini de belirleyebilmektedir [17-19]. Bu alaşımlar çökelme sertleşebilen alaşımlar olarak da bilinmektedir. Isıl işlem uygulamalarında çözeltiye alma sıcaklığı ve süresi [20], su verme ve yaşlandırma koşulları alaşımının nihai özelliklerini belirleyebilmektedir [21, 22].

Yaşlandırma ısıl işlemi sırasında intermetalik esaslı çökeltiler hem mukavemet hem de elektriksel iletkenlik değerini belirleyebilmektedir [23]. Çözeltiye alma sürecinde çözünmüş atomların yaşlandırma boyunca çökelti (silisit) oluşumuna katkı vermesi ve bundan dolayı rafine edilmiş bir bakır matriksinin kararlı olması alaşımının elektriksel iletkenliğinde artışa neden olabilmektedir [24]. Silisitlerin varlığı ve özellikle dislokasyonlar ile etkileşimi de mukavemet kazanımı açısından önemlidir [25].



Tablo 1.2. C19010 alaşımına ait bazı fiziksel zellikler [16]

Ergime sıcaklığı (°C)	1082	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	8,9
Isıl genleşme katsayısı (10 <sup>-6</sup> /°C, 20-100°C)	16,8	Isıl iletkenlik (W/mK)	260
Elektriksel iletkenlik (% IACS)	55	Elastisite modülü (kg/mm <sup>2</sup> )	13775

Tablo 1.3. C19010 alaşımına ait bazı mekanik zellikler [16]

Temper	Mekanik zellik			
	Akma mukavemeti (N/mm <sup>2</sup> )	ekme mukavemeti (N/mm <sup>2</sup> )	Uzama (%)	Sertlik (HV <sub>0,5</sub> )
¼ H	≥ 250	360-430	≥ 12	100 – 130
½ H	≥ 350	410-470	≥ 9	120 – 155
H	≥ 430	460-520	≥ 7	135 – 165
EH	≥ 470	520-590	≥ 5	145 – 175
SH	≥ 540	≥ 540	≥ 3	170 – 200

Corson alaşımlarında yüksek seviyede mukavemet kazanımına katkı sağlayan silistilerin başında  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si [26],  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>Si [27],  $\beta$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> [28] ve  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> [29] esaslı intermetalikler gelmektedir. Cu-Ni-Si alaşımının üçlü faz diyagramında bakırca zengin (yarı ikili bölüm) bölümünde okelti partiküllerinin oluşumu, alaşım bileşimine ve okelme sertleştirme koşullarına bağlıdır. Bu tür metalurjik olgular ise bir sonraki bölümde örneklemeler eşliğinde açıklanacaktır.

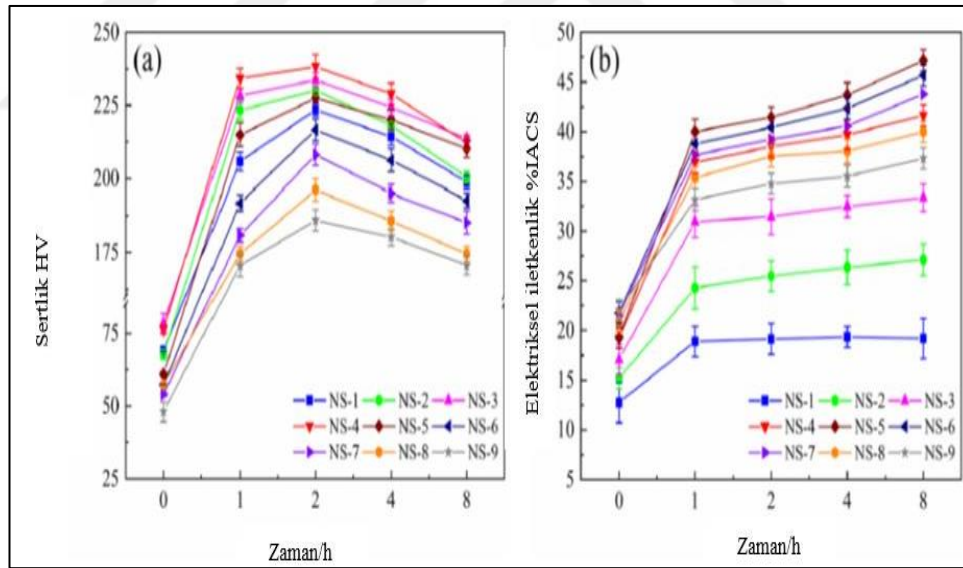
## 1.2. Cu-Ni-Si Alaşımların zellikleri zerine Alaşım Elementi ve Isıl İşlem Etkisi

Geçmişten günümüze Corson alaşımlarının bileşimsel modifikasyonu çeşitli alaşım elementlerinin alaşım kompozisyonuna eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Alaşım elementlerinin türü ve miktarı özellikle katı ergiyik sertleşmesi, ince tane boyutu sertleşmesi ve okelti sertleştirmesi mekanizmalarının bir kombine etkisi ile Corson alaşımlarının mekanik özelliklerinin gelişimine önemli katkı sunmuştur. Bunun dışında alaşımlara uygulanan termo-mekanik işlemler de elektriksel iletkenlik ve mukavemet optimizasyonunun sağlanmasına fayda sağlamıştır.

Bu bölümde, çoğunlukla literatürden seçili eserlerden yararlanılarak alaşım elementlerinin ve ısıl işlem süreçlerinin Corson alaşımlarının mikroyapısal bileşenlerine ve özelliklerine olan etkisi üzerinde durulacaktır. Corson alaşımlarının

kimyasal kompozisyonunda bulunan nikel ve silisyum özelliklerin geliştirilmesine önemli bir katkı sunmaktadır. Fujiwara ve arkadaşları, değişken Ni:Si oranlarına (2-6) sahip Cu-Ni-Si alaşımlarının 500 °C sıcaklıkta 0-20 saatlik yaşlandırılması esasına dayalı deneysel çalışmalarında; (i) izotermal yaşlandırma süreçlerinde Ni<sub>2</sub>Si ve Ni<sub>3</sub>Si çökeltilerinin oluşabildiğini, (ii) bu çökeltilerin morfolojisine, boyutuna, dağılımına ve miktarına bağlı olarak özelliklerin (elektriksel direnç ve sertlik) önemli ölçüde değişebildiğini, (iii) artan Ni:Si oranına bağlı olarak çökelti oluşum hızının ve miktarının arttığını ve (iv) bu artışın kompozisyonda nikel miktarının silisyum miktarına kıyasla 2 kat artması halinde gözlenebildiğini ortaya koymuştur [30].

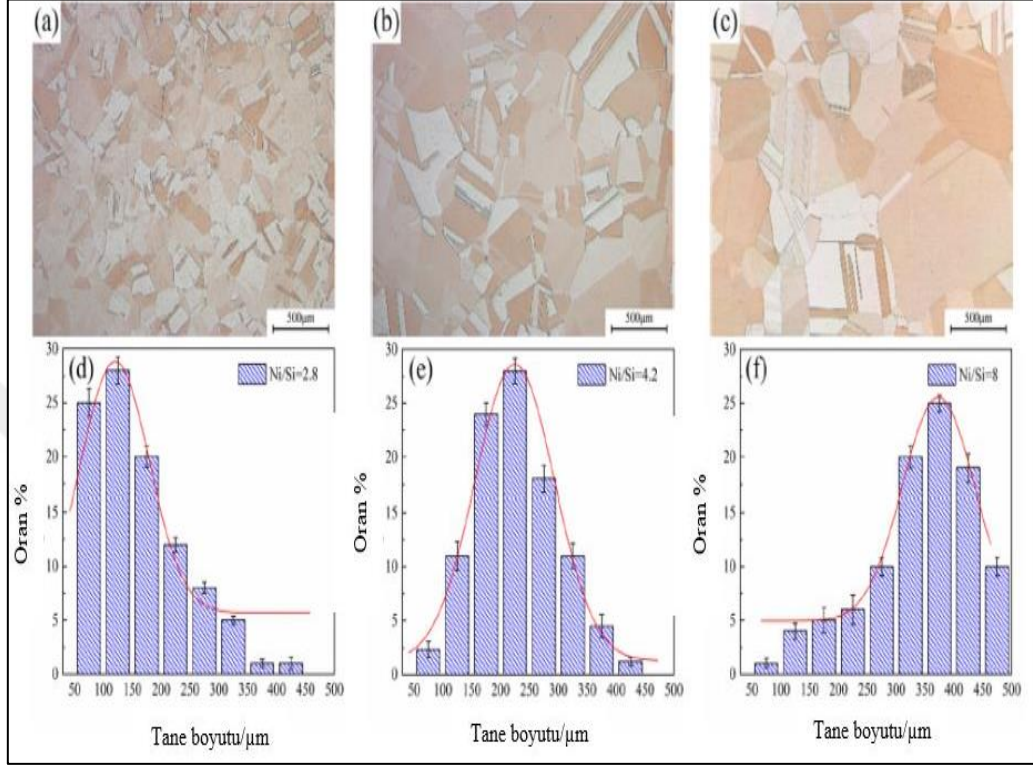
Ni:Si oran değişimine bağlı olarak özelliklerin değişimi üzerine daha da ayrıntılı güncel bir çalışma Li ve arkadaşları tarafından yapılmış olup, 500 °C sıcaklıkta 0-8 saat aralığında yapılan yaşlandırma işlemi sonrası Şekil 1.1’de verilen çalışma çıktıları farklı Ni:Si oranlarına (2,8 – 8,3) bağlı olarak geniş bir aralıkta elektriksel iletkenlik ve mukavemet değerlerine erişilebileceğini göstermiştir [31].



Şekil 1.1. Farklı Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si alaşımlarında yaşlandırma zamanına bağlı özellik değişimi; (a) sertlik ve (b) elektriksel iletkenlik değişimi [31]

Bu çalışmada, her bir NS değeri bir Ni:Si oranına karşılık gelmekte ve NS-1’den NS-9’a kadar Ni:Si oranı sürekli artırılmıştır. Görüleceği üzere, Cu-Ni-Si alaşımında maksimum ~ 225 HV sertlik değerine ve 45 % IACS elektriksel iletkenlik değerine ulaşılabilmektedir. Yaşlandırma işlemi sonrası değişken Ni:Si oranlarında alaşımların

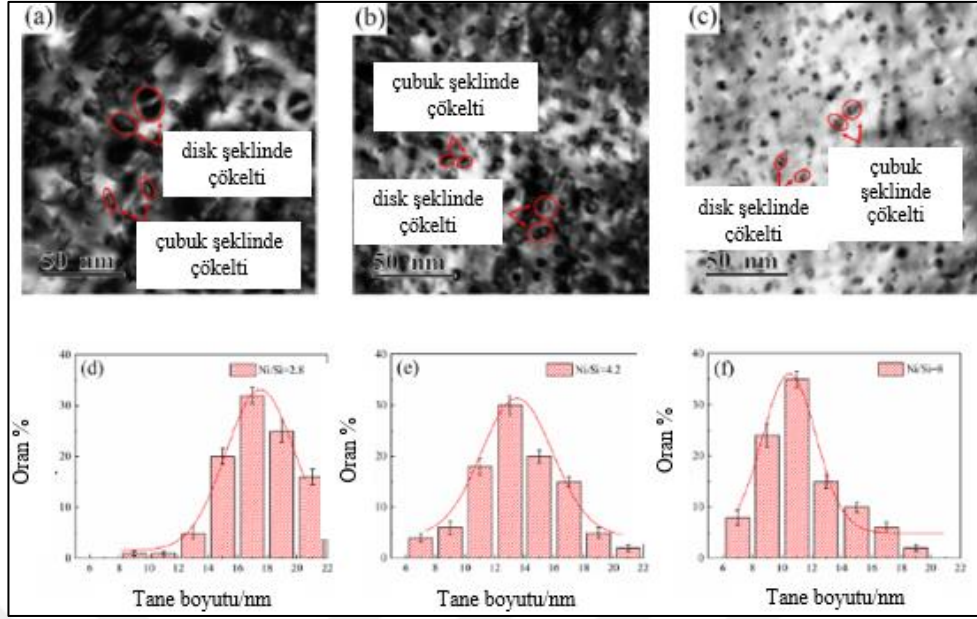
mikroyapısal bileşenleri incelendiğinde, Şekil 1.2’de verilen ışık mikroskobu (IM) ile görüntüleme sonrası elde edilen mikroyapı örneklerinden de görüleceği üzere  $\alpha$ -Cu esaslı tanelerin boyutsal bir değişimi de söz konusudur [31].



Şekil 1.2. Farklı Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si alaşımlarının 500 °C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırma sonrası IM mikroyapıları (a-c) ve değişen Ni:Si oranına bağlı olarak tane boyutu dağılımı (d-f) [31]

Azalan bir tane boyutuna karşılık artan tane sınır sayısı sertlik ve elektriksel özellik değişimine katkı verebilmektedir. Bilindiği üzere, tane sınırları ile matris içerisinde bulunan dislokasyonlar etkileşebilmekte ve özellikle tane sınırları hareket eden dislokasyonların hareketlerini engelleyebilmektedir. Bu engelleme ile dislokasyon yoğunlukları artabilmektedir. Bu artış, malzemenin mukavemet kazanmasına nedendir [31].

Alaşımların özelliklerinin değişiminde matris içerisinde bulunan çöktellerin boyutu ve dağılımı da belirleyici bir etkidir. Şekil 1.3’te farklı Ni:Si oranlarına sahip alaşımların mikroyapısal bileşenleri gösteren TEM (Transmission Electron Microscope, Geçirimli Elektron Mikroskobu) görüntülerine ek olarak matris içerisinde bulunan çöktellerin boyutsal dağılım sıklığı da verilmiştir [31].



Şekil 1.3. Farklı Ni:Si oranına sahip Cu-Ni-Si alaşımlarının 500 °C sıcaklıkta 2 saat yaşlandırma sonrası TEM mikroyapıları (a-c) ve değişen Ni:Si oranına bağlı olarak çökelti boyutu dağılımları (d-f) [31]

Cu-Ni-Si alaşımlarına kobalt [32], zirkonyum [33], vanadyum [34], titanyum [35], krom [36], fosfor [37], alüminyum [38] ve magnezyum [39] gibi elementlerin ilavesi mümkündür. Böylece hem Ni:Si oranına hem de alaşım elementi türü ve miktarına da bağlı olarak modifiye edilmiş geniş bir Corson alaşım ailesine ulaşabilmektedir. Corson alaşımlarına kobaltın ilave edilmesi sonucu çökelti olarak matriks içerisinde önemli bir rolü olan  $Ni_2Si$  fazı ile aynı ortorombik kristal yapıya sahip  $(Ni, Co)_2Si$  çökeltisinin oluşumu mümkündür [32]. Corson alaşımlarının bileşiminde zirkonyumun olması her ne kadar mukavemet artışına olanak verse de, birincil kristallenme sürecinde fasetli zirkonyum içeren silisitlerin oluşması alaşımın yorulma ömründe bir azalmaya neden olabilmektedir [24,40].

Alaşım kompozisyonuna vanadyum ilavesi ile yaşlandırma sürecinde alaşım matriksinde nikel silisit çökmesi ivmelendirilir. Aynı zamanda alaşımında bir taraftan tane kabalaşması indirgenirken diğer taraftan da vanadyum etkisi ile rekristalizasyon ötelenir [34].

Corson alaşımlarına titanyum katkısı alaşımında önemli ölçüde bir tane inceltmesine neden olmakla birlikte alaşımın elektriksel iletkenliğinde kayda değer bir azalma olmaksızın mukavemetini artırabilmektedir. Titanyum aynı zamanda çökeltme

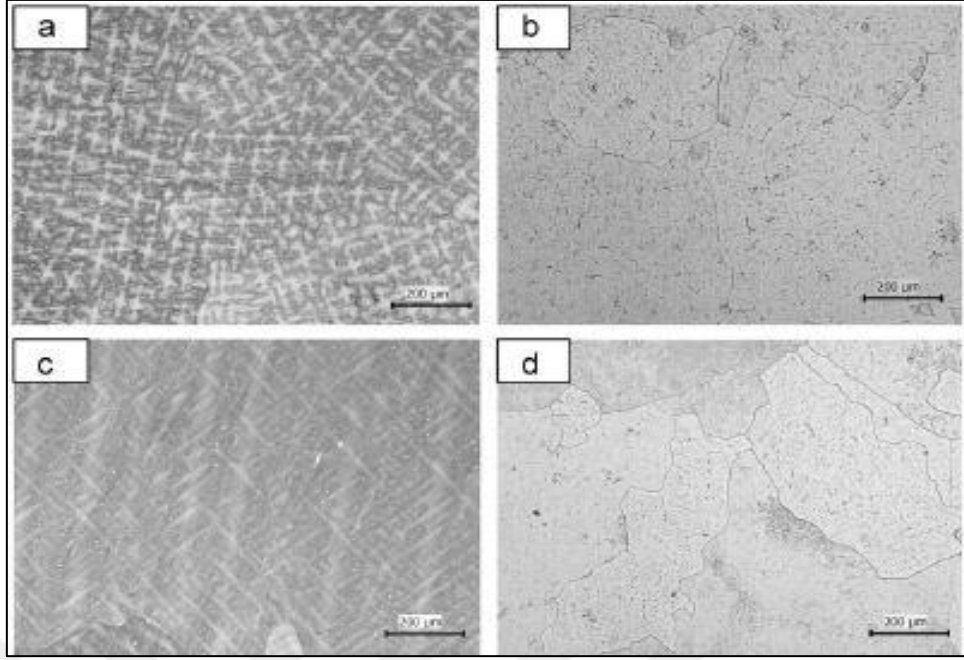
reaksiyonunu hızlandırarak  $\alpha$ -Cu matriksinde yaşlandırma boyunca  $Ni_2Si$  çökelti oluşumunu teşviklendirmektedir [35].

Alaşım kompozisyonunda kromun varlığı hem tane boyutunun azaltılmasına hem de kromun bakır içerisindeki düşük çözünürlüğünden dolayı daha ince bir silisit dağılımının oluşumuna ve alaşımın elektriksel iletkenliğinde önemli bir kayba neden olmaksızın sertliğin artmasına neden olur [36].

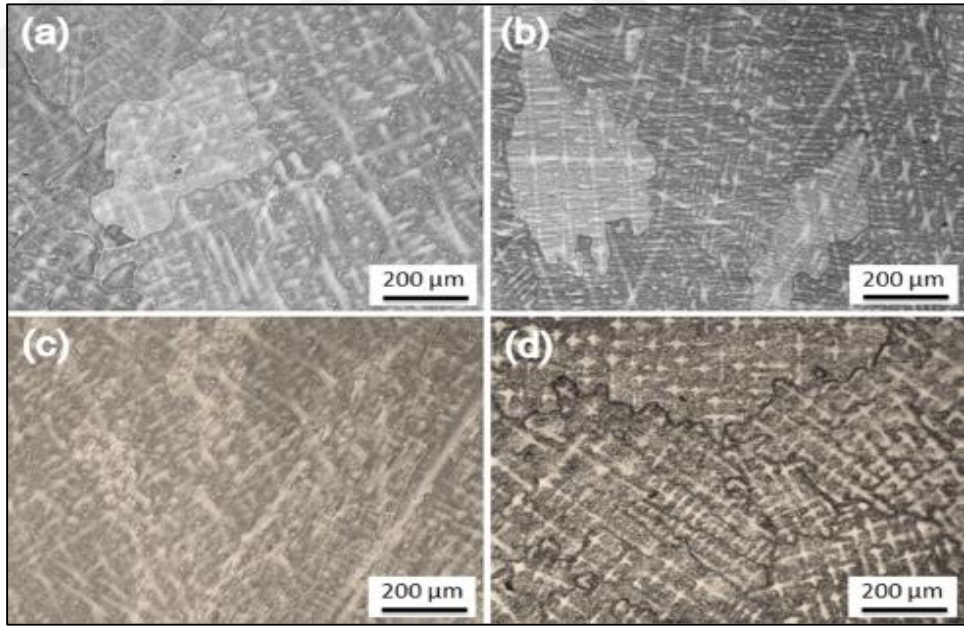
Corson alaşımlarında fosforun olması süresiz çökelmeyi engelleyebilmektedir ve böylece yaşlandırma boyunca bakır matriksi içerisinde mukavemet ve elektriksel iletkenlik gelişimine katkı veren nikel silisit oluşumu teşviklenmektedir. Bu teşviklendirme esasen çökelti çekirdeklenmesine olan katkısı ile açıklanabilir. Öte yandan fosfor katkısı ile bakır esaslı alaşımda tane boyutunun inceltmesi ve var olan çökeltilerin kabalaşması da baskılanır [37].

Cu-Ni-Si alaşım sistemine alüminyum ve magnezyum ilavesi, (i) katılaşmada ikincil dendrit kolları ara mesafesinin azalmasına, (ii) tane boyutunun indirgenmesine, (iii) çökelti kinetiğinin ve miktarının artmasına ve (iv) çökelti arası mesafesinin azalmasına neden olmaktadır [38, 39, 41].

Şekil 1.4'te verilen mikroyapılar alüminyumun bir Corson alaşımında döküm ve homojenize konumlarına olan etkisini gösterebilmektedir. Döküm halindeki Cu-Ni-Si alaşımının dendritik birincil kol mesafesi 60 mm iken alüminyum katkısı ile bu değer 40 mm seviyesine indirgenmiştir. Alaşımların 940 °C sıcaklıkta 4 saat homojenize edilmesi sonrasında da tane boyutlarında bir değişim olduğu gözlenmiştir. Görüleceği üzere, alüminyum ile modifiye edilmiş alaşımın katılaşma yapısında ve nihai tane boyutunda bir inceleme izlenmiştir [2]. Benzer bulgular, Şekil 1.5'te verilen magnezyum ile modifiye edilmiş Corson alaşımlarının katılaşma yapılarında da gözlenmiştir [38]. Kompozisyonda magnezyumun yer alması halinde aynı zamanda Mg atom sürüklenmesinin dislokasyon üzerindeki etkisiyle mukavemette ve gerilim gevşeme direncinde bir artış da söz konusudur. Magnezyumun ve bakırın atomik yarıçapları ( $r_{Mg}-r_{Cu}/r_{Cu} \sim \% 0,25$ ) arasındaki fark katı ergiyik sertleşmesine ve böylece gerilim gevşeme direncinin iyileşmesine etkindir [39].



Şekil 1.4. Alüminyum katkısı ile modifiye edilmiş Cu-Ni-Si alaşımlarının döküm ve homojenize edilmiş matrislerine ait IM görüntüleri; (a) döküm ve (b) homojenize Cu-6Ni-1.4Si alaşımı, (c) döküm ve (d) homojenize Cu-6Ni-1Si alaşımı [2]



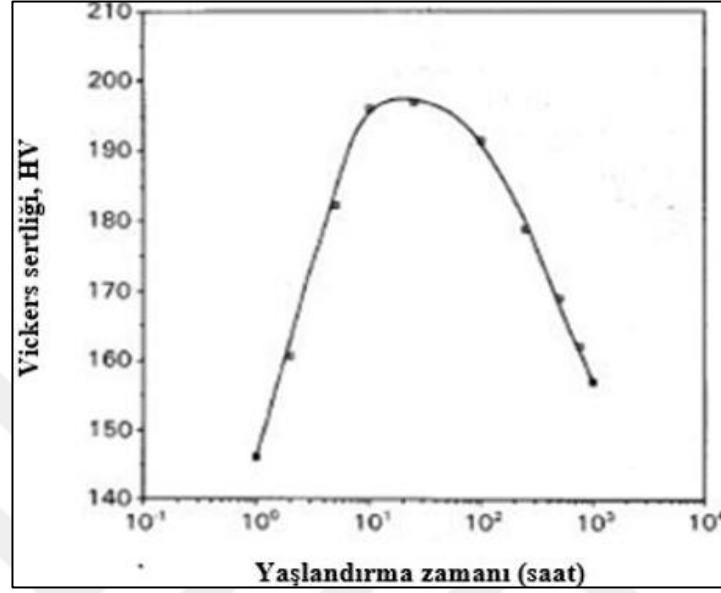
Şekil 1.5. Modifiye edilmiş Cu-Ni-Si alaşımlarının döküm konumuna ait IM görüntüleri; (a) Cu-8.0Ni-1.8Si, (b) Cu-8.0Ni-1.8Si-0.15Mg, (c) Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al ve (d) Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg [38]

Cu-Ni-Si alaşımlarının mukavemet ve elektriksel iletkenliğinin önemli bir seviyede artırılması açısından alaşımlama kadar ısıl işlem uygulamalarının da önemi vardır. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek mukavemete sahip bakır esaslı alaşımlara

genellikle çözeltiliye alma işlemini takiben yüksek sıcaklıktan su verme ve daha sonra da yaşlandırma ısı işlemleri uygulanır. Tüm bu ısı işlem süreci esasen matriksin çökeltme sertleşmesine neden olmaktadır. Bilindiği üzere, çökeltme sertleşmesi basit bir A-B sisteminde çözünme temel karakteristiğine de bağlı olarak bazı alaşımların, çözünürlükte azalma ile birlikte sünek ve yumuşak matrikslerinde matriksle uyumlu, ince ve sert çökeltilerin meydana gelmesini sağlayan bir olgudur. Bu süreçte bakır matriks içerisinde oluşturulan çökeltilerin alaşımın mukavemetinin ve elektriksel iletkenliğinin artırılması sağlanır. Dislokasyon hareketini kısıtlayan, matriks içinde dağılmış çökelti, alaşımların mukavemet değerlerini arttırırlar [24, 42-46]. Isıl işlem sürecinin öncül işlemi olan çözeltiliye alma işlemi ile alaşım matriksinde tüm ikincil fazların çözündürülmesi hedeflenir. Hızlı su verme ile katı ergiyik içerisinde difüzyonel süreçler dondurulduğundan alaşım elementleri bakır kafesi içerisinde kalır ve böylece su verme yapısı tamamen aşırı doymuş bir katı ergiyik yapısında bulunur. Hızlı soğutmayla beraber ikincil faz, kayma düzlemlerinde ve tane sınırları boyunca çökeltir. Su verme sıcaklığında çökeltmenin oluşup oluşmaması difüzyon hızına bağlıdır. Eğer difüzyon yeteri kadar hızlıysa, çökeltme oda sıcaklığında gerçekleşir ve bu süreç ‘doğal yaşlanma’ olarak adlandırılır. Ancak endüstriyel pratiklikte fırınlama çalışmaları yapılarak bakır esaslı alaşımların “yapay yaşlandırma” süreci de işletilebilir. Yapay yaşlandırmada ise aşırı doymuş katı ergiyik içerisinde oluşturulan çökelti matriksleri ile olan uyumsuzluğu kaybolmadığı ve çökelti boyutları kabalaşmadığı takdirde mukavemet kazanıma katkıları oldukça yüksektir [40, 46]. Cu-Ni-Si alaşımları için yaşlandırma ile birlikte difüzyonel süreç yeniden başlatılır, ancak bu süreç zarfında çökeltme reaksiyonları eşliğinde çökelti (nikel silisit) oluşumları başlatılır. Oluşan çökelti türü, boyutu, miktarı ve morfolojisi özelliklerin değişimi açısından önemlidir [47].

Şekil 1.6’da çözeltiliye alınmış ve sonrasında su verilmiş Cu-2Ni-1Si alaşımında 450 °C sıcaklıkta yapılan yaşlandırma işleminde yaşlandırma zamanının bir fonksiyonu olarak sertlik değişimi verilmiştir. Görüleceği üzere, sertlik kritik bir zamana kadar artmakta ve daha sonrasında ise azalmaktadır. Çökelti sertleşebilen alaşımların tipik bir davranışı olarak bu sürecin gerçekleşmesinde artan yaşlandırma zamanında çökelti-matriks arayüzeyinin giderek uyumsuzlaşmasının ve çökelti kabalaşmasının büyük rolü vardır. Bu açıdan bakıldığında, yaşlandırma sıcaklığının

ve süresinin birer ısıl işlem parametresi olarak Cu-Ni-Si alaşımlarında mukavemet başta olmak üzere birçok özelliğin belirlenmesinde etken birer faktör olduğu iyi bilinmelidir [47].



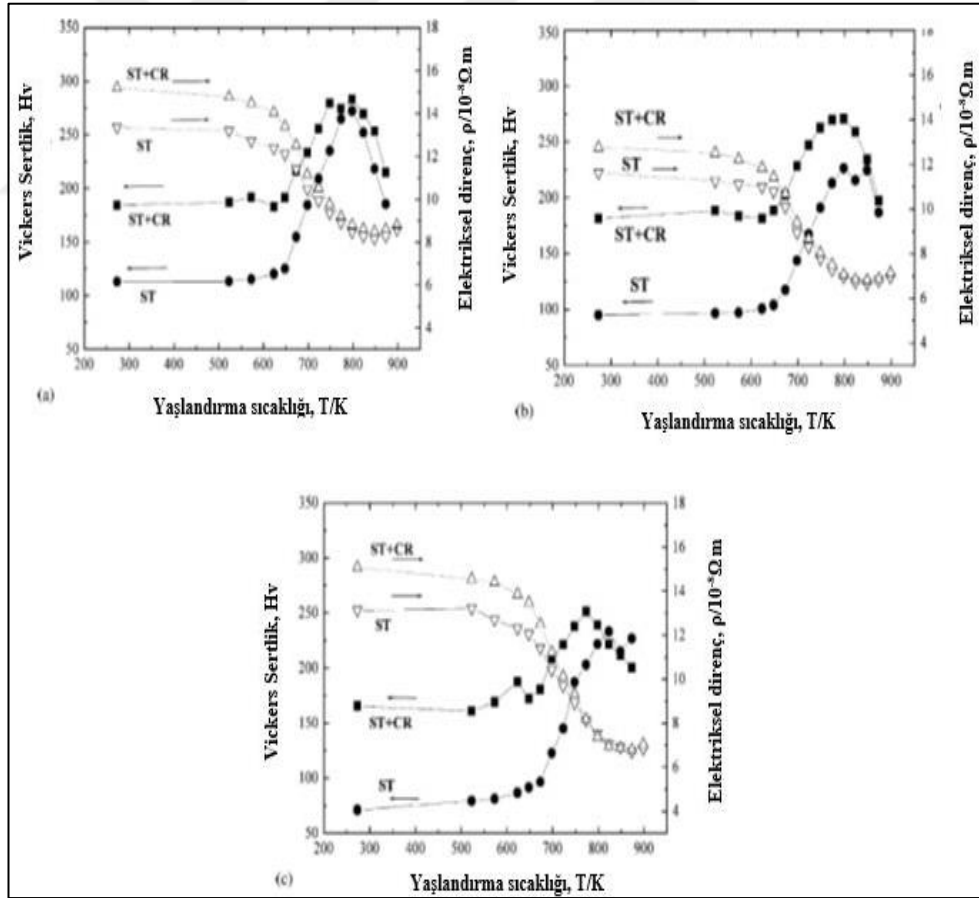
Şekil 1.6. Cu-2Ni-1Si alaşımında 450 °C sıcaklıkta yaşlandırma zamanına bağlı olarak alaşım sertliğindeki değişim [47]

Daha öncesinde de belirtildiği üzere Cu-Ni-Si alaşımlarında Ni:Si oranının alaşımın mukavemetine ve elektriksel iletkenlik seviyesine önemli bir etkisi vardır. Aynı şekilde bu bölümde verilen örneklemelerden de anlaşılacağı üzere, ısıl işlem süreçlerinin de özelliklerin gelişimine katkısı oldukça yüksektir. Tüm bunların dışında termo-mekanik işlem süreçleri de Corson alaşımlarının özelliklerinde önemli bir değişime katkı verebilmektedir.

Suzuki ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma farklı Ni:Si oranlarına sahip Corson alaşımlarında özellikle çözeltiye alma işlemini takiben belirli bir oranda soğuk deformasyonun yapılmasının malzeme özelliklerine olan etkisini açıklar niteliktedir. Yapılan bu çalışmada Cu-2.4Ni-2Si, Cu-2.6Ni-2Si ve Cu-3.1Ni-1.4Si alaşımlarının 900 °C sıcaklıkta 30 dakika çözeltiye alma işlemi sağlanıp, yağ ortamında oda sıcaklığına soğutulmuş ve %50 oranında soğuk deforme edilerek 445 °C sıcaklıkta yaşlandırılmıştır. Şekil 1.7 her bir alaşım için sertlik ve elektriksel direnç değişimi üzerine soğuk deformasyonun etkisini göstermektedir. Görüleceği üzere, tüm Corson alaşımlarının konvansiyonel ısıl işlem süreçlerine (çözeltiye alma-su verme-



yaşlandırma) karşılık çözeltiliye alma işlemi sonrası yapılan soğuk deformasyon ile daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Yaşlandırma ile çökeltme sertleşmesi 330 °C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık 510 °C sıcaklığına kadar devam etmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının 510 °C seviyesinin üzerine çıkmasıyla alaşımların sertliği azalmıştır. Bu süreç, çökeltilerin aşırı yaşlanma nedeni ile kabalaştığına ve dislokasyon hareketine karşı etkili bir bariyer görevi göremediği bir sürece karşılık gelmektedir. Elektriksel direncin başlangıç değeri deformasyon ile artmıştır. Soğuk deformasyon ile ortaya çıkan dislokasyonların dirence katkısı çok küçük olduğundan, direnci çok fazla etkilememektedir. Bununla birlikte, dislokasyonlar matriksteki alaşım elementlerinin dağılımını etkileyebilir, bu durum dirençte artışa neden olabilir. Direnç, sertleşmenin başladığı sıcaklıkla hemen hemen aynı olan yaklaşık 330 °C sıcaklıkta azalmaya başlamıştır. Yaklaşık 580 °C seviyesine kadar artan yaşlanma sıcaklığı ile direnç azalmıştır [48].



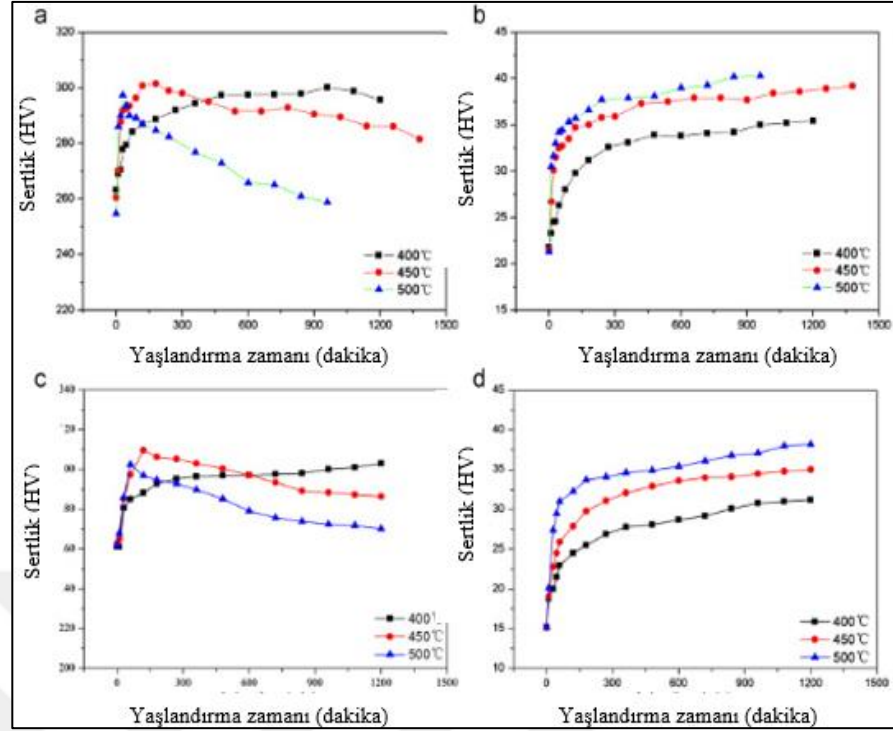
Şekil 1.7. Değişken Ni:Si oranına sahip Corson alaşımlarının özellikleri üzerine çözeltiliye alma işlemi sonrası soğuk deformasyon etkisi; (a) Cu-2.4Ni-2Si, (b) Cu-2.6Ni-2Si ve (c) Cu-3.1Ni-1.4Si [48]

Modifiye elementlerin Corson alaşımlarının çökelti kinetiğini arttırabildiğini ve yaşlandırma koşullarında tipik Cu-Ni-Si alaşımlarının sahip olduğu özelliklere kıyasla daha üstün özellik kazanıma katkı verdiğini ortaya koyan birçok çalışma mevcuttur [2, 49, 50]. Lei ve arkadaşları, Cu-6Ni-1.4Si ve Cu-6Ni-1Si-0.5Al alaşımlarını kullanarak yaptıkları bir çalışmada, alüminyum katkısının konvansiyonel ısıl işlem süreçleri sonrası Corson alaşımının özelliklerine olan etkisini irdelemiştir [2].

şekil 1.8’de bahsi geçen alaşımlar için farklı yaşlandırma sıcaklıklarında yaşlandırma zamanına bağlı olarak sertlik ve elektriksel iletkenlik değişimi verilmiştir. Çözeltiye alma ve sonrasında su verme ile olduğuça düşük sertlikte ve düşük elektriksel iletkenlikte bir aşırı doymuş bakır matriksi oluşturulur. Yaşlandırma işlemi ile her iki özelliğin geliştirilmesi mümkündür. Yaşlandırma zamanına bağlı sertlik değişim diyagramları aşırı doymuş bakır matriksinden çökeltme yolu ile oluşan mikron altı çökeltilerin dislokasyonlar ile etkileşimine bağlı olarak kritik bir zaman kadar artabildiğini göstermiştir. Artan sıcaklıkla birlikte çökelti kinetiğinin artması ve pik sertlik değerlerinin daha kısa yaşlandırma zamanlarına karşılık gelmesi de kaçınılmazdır [2].

Alüminyum ile modifiye edilmiş alaşımın sertlik değeri ( $> 300$  HV) tüm yaşlandırma sıcaklıklarında kontrol malzemesi olan Cu-Ni-Si malzemesine ( $\sim 300$  HV) göre daha yüksek bir değerdedir (şekil 1.8a ve c). Öte yandan her iki alaşımda da elektriksel iletkenlik değerleri artan yaşlandırma sıcaklığına ve yaşlandırma zamanına bağlı olarak artmıştır. Bilindiği üzere, su verilmiş matriks içerisinde iletkenliği azaltabilen yoğun bir empürite (katışkı) varlığı söz konusudur. Su verme ile bakır kafesinde önemli bir distorsiyon (çarpılma) oluşturulur ve bu durumda alaşımın iletkenliğini azalması kaçınılmazdır [2].

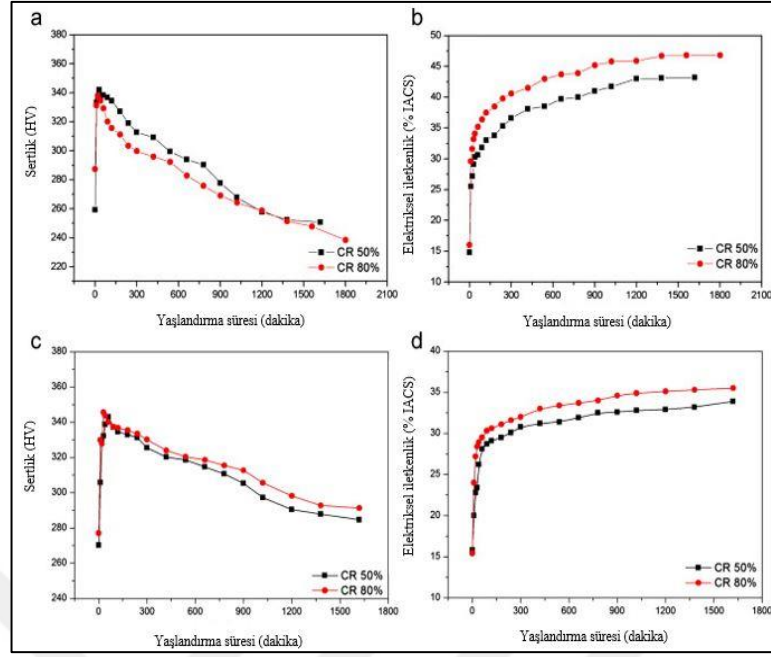
Yaşlandırma ile birlikte aşırı doymuş bakır kafesinden empüritelerin difüzyon ile ayrılması, çökeltme reaksiyonları neticesinde çökeltilerin oluşması ve çarpılmış kafesin yeniden geometrik yapısına dönmesi iletkenliğin artışına neden olmaktadır. Her ne kadar alüminyum matriks içerisinde bir empürite gibi davransa da, çökelti oluşumunu hızlandırması her iki alaşımın iletkenlik değerlerinin birbirine rağbet bir aralıktadır (30-40 % IACS) olmasına katkı vermektedir [2].



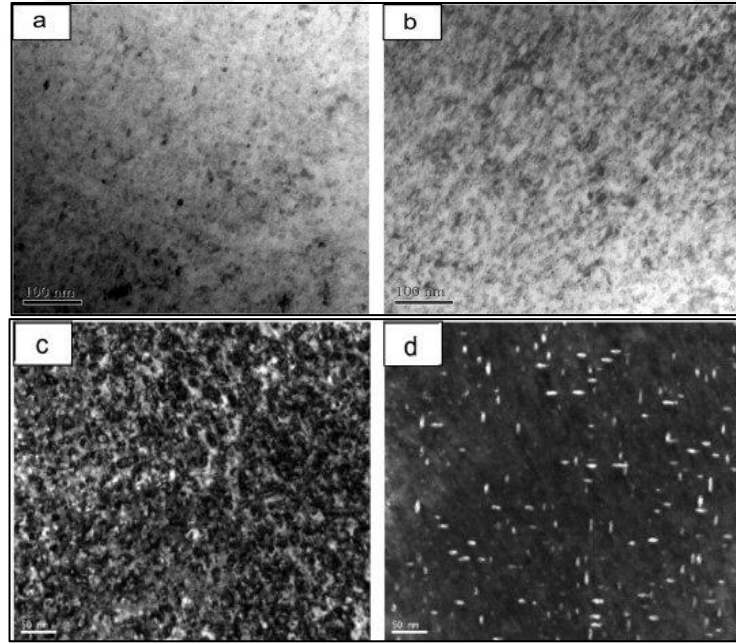
Şekil 1.8. Farklı sıcaklıklarda yaşlandırılmış Corson alaşımları için yaşlandırma zamanına bağlı olarak sertlik (a ve c) ve elektriksel iletkenlik (b ve d) değişimleri; (a ve b) Cu-6Ni-1.4Si ve (c ve d) Cu-6Ni-1Si-0.5Al [2]

Daha öncesinde konvansiyonel ısıl işlem süreçlerine karşılık özellikle çözeltiye alma işlemi sonrası bir soğuk deformasyonun Corson alaşımlarına uygulanması ve sonrasında yaşlandırılması ile özelliklerin daha da geliştirilebileceği vurgulanmıştır. Lei ve arkadaşlarının Cu-6Ni-1.4Si ve Cu-6Ni-1Si-0.5Al alaşımlarında soğuk deformasyon sonrası 450 °C sıcaklıkta yaşlandırmanın özelliklere olan etkisi Şekil 1.9'da verilen yaşlandırma zamanına bağlı özellik (sertlik ve elektriksel iletkenlik) değişim diyagramlarında net bir şekilde görülmektedir. Artan deformasyon oranı ile birlikte çökeltme hızlanmış ve kısa sürede daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 1.9a ve c) [2].

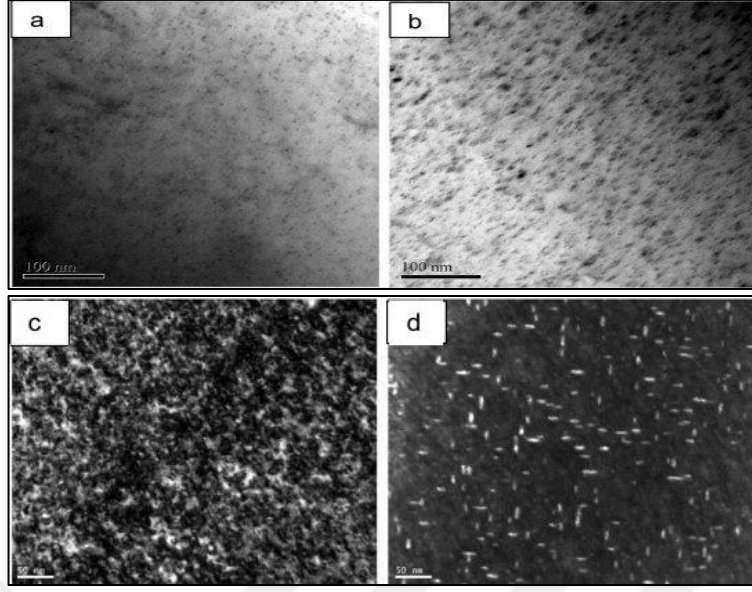
Soğuk deformasyon ile matris içerisinde arttırılan dislokasyon yoğunluklu bölgeler çökeltelerin çekirdeklenmesine olanak verebilmektedir. Çökeltmenin ivmelenmesine bağlı olarak artan deformasyon ile elektriksel iletkenlik artışı da kaçınılmazdır (Şekil 1.9b ve d). Şekil 1.10 ve Şekil 11'de verilen TEM görüntüleri deformasyon görmüş malzemelerde yaşlandırma sürecinde oluşan çökelti miktarının ve boyutsal değişiminin anlaşılmasına katkı vermektedir [2].



Şekil 1.9. Su verme sonrası farklı oranlarda soğuk deforme edilmiş ve yaşlandırılmış Corson alaşımları için yaşlandırma zamanına bağlı olarak sertlik (a ve c) ve elektriksel iletkenlik (b ve d) değişimleri; (a ve b) Cu-6Ni-1.4Si ve (c ve d) Cu-6Ni-1Si-0.5Al [2]



Şekil 1.10. Su verilmiş Cu-6Ni-1.4Si alaşımında % 50 deformasyon sonrası 450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde matris içerisinde nikel silisit oluşumları; (a) 10 dakika, (b) 60 dakika, (c ve d) 120 dakika [2]



Şekil 1.11. Su verilmiş Cu-6Ni-1Si-0.5Al alaşımında % 50 deformasyon sonrası 450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde matriks içerisinde nikel silisit oluşumları; (a) 10 dakika, (b) 60 dakika, (c ve d) 120 dakika [2]

## 2. ALAŞIMLARIN KOROZYONU VE CORSON ALAŞIMLARI ÜZERİNE İNCELEMELER

Bu bölümde, öncelikle alaşımların korozyon davranışı korozyon ölçüm yöntemleri ve mekanizmaları eşliğinde işlenecek olup, literatürden seçili eserler üzerinden Corson alaşımlarının korozyonu incelenecektir.

### 2.1. Alaşımların Korozyonu

Alaşımların korozyonunun anlaşılması açısından kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olgularının iyi anlaşılması gerekmektedir. Kimyasal korozyon, esasen metal ve alaşımlarının ortamla veya herhangi bir gaz ile tepkimeye girmesi sonucu meydana gelir. Metallerin/alaşımların oksitlenmesi tipik bir kimyasal korozyon örneğidir. Bu açıdan bakıldığında, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan birçok konstrüksiyon parçası kimyasal korozyona maruz kalabilmektedir [51].

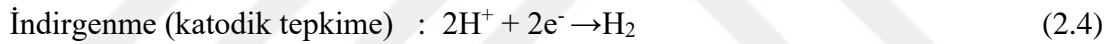
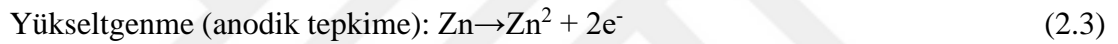
Elektrokimyasal korozyon ise metal ve alaşımlarının sulu ortamlar ile etkileşimi sonrası gözlenen bir korozyon olayıdır. Metal yüzeyinin herhangi bir katı, sıvı ve gaz ortamında elektron alışverişine maruz kalması bu korozyonun oluşumuna neden olmaktadır. Elektrokimyasal korozyonun gerçekleşebilmesi için elektrik akımının iletebileceği bir elektrolit ortamının bulunması gerekmektedir. Bahsi geçen elektrolit esasen asit, baz ve tuzların sudaki çözeltileridir. Elektrokimyasal korozyon, anodik reaksiyon ve katodik reaksiyon olmak üzere iki ana reaksiyondan meydana gelmektedir. Anodik reaksiyon, bir oksidasyon veya bir metalin çözünmesi olarak bilinir. Katodik reaksiyon ise su, hidrojen veya oksijen gazının azaltılması sürecini de kapsamaktadır [51, 52].

Korozyonun elektrokimyasal doğasının anlaşılmasında çinkonun tuz asidine daldırılması ve bu süreçte gerçekleşen reaksiyonların tanımlanması ile rahatlıkla açıklanabilir. Çinko esaslı bir malzemenin seyreltik tuz asidi çözeltisine daldırılması ile çinko yüzeyinde hidrojen gazı açığa çıkar [53].

Reaksiyon sürecinde çinko metalinin çözünmesi ve çinko klorür oluşumu da söz konusudur. Bahsi geçen bu tepkime Denklem (2.1)'de verilmiştir. Klorür iyonunun tepkime sırasında değişmediği göz önüne alındığında Denklem (2.2)'de verilen tepkime elde edilir [53].

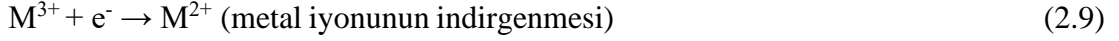
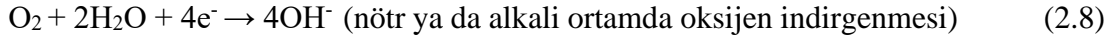
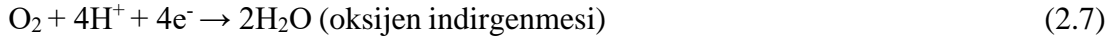


Asit çözeltisi içerisinde bulunan çinkonun hidrojen iyonu ile tepkimeye girmesi sonucu çinko iyonu oluşur. Nihai tepkimede çinkonun çinko iyonları oluşturmak üzere yükseltgenmesi beklenir. Bu reaksiyon tipik bir oksitlenme sürecidir. Bu süreçte aynı zamanda hidrojen iyonları da hidrojene indirgenir. Bu reaksiyon ise tipik redüklenme sürecidir. Tüm bu süreçte gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sırası ile Denklem (2.3) ve (2.4)'te verilmiştir [53].



Yükseltgenme ile elektron verme sağlanır. Elektronların harcanması ise doğası gereği bir indirgenme sürecine işaret eder. Her iki tepkimenin metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu durum gerçekleşmezse metal elektrik ile yüklenir ve bu durum elektrik yükünün birikmemesinden dolayı neredeyse olanaksızdır. Bundan dolayı, metalik korozyon süresince yükseltgenme hızı indirgenme hızına daima eşittir. Her bir korozyon tepkimesinde anodik tepkime, esasen metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesidir. Bu tepkimeler genel olarak Denklem (2.5)'te verilen bir reaksiyon ile açıklanabilir. Metalik korozyon çeşitli katodik tepkimeler üzerinden de ilerler. Bu tepkimeler hidrojen çıkışı, farklı ortamlarda oksijen indirgenmesi, metal iyonunun indirgenmesi ve metalin çökmesi olarak da bilinir. Bahsi geçen bu tepkimeler sırası ile Denklem (2.5) – (2.10)'da verilmiştir [53].





## 2.2. Korozyon Ölçüm Yöntemleri

Daha öncesinden de bahsedildiği üzere, bir metalin korozyon sürecinde eş zamanlı birçok tepkime gerçekleşebilmekte ve özellikle anodik/katodik reaksiyonların oluşum hızlarının takibi korozyon hızının belirlenmesi açısından önemlidir. Korozyon hızını doğrudan ölçmek mümkün değildir. Bundan dolayı korozyon hızı değişken yöntemlerin uygulanması ile belirlenebilir. Korozyonun metal yüzeyinde düzgün dağılımlı gerçekleşmesi halinde korozyon hızı kütle kaybı yöntemiyle ve yüzeyin incelme hızının belirlenmesi ile ölçülebilir. Korozyon sonucu yüzeyde oluşan oksitleri yüzeyden uzaklaştırmak mümkün değil ise korozyon hızı kütle kazancı olarak da belirlenebilir. Bu gibi durumlarda oksitlerin yaklaşık bileşiminin bilinmesi gerekmektedir [54].

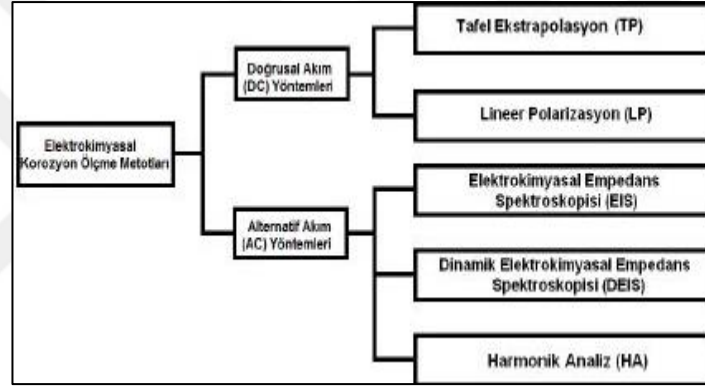
Çözelti analizleri ile de korozyon hızı belirlenebilir. Korozyon sonucu çözünen metal kütlesi, çözelti içerisinde değişik korozyon ürünleri olarak bulunur. Bu korozyon ürünlerinin doğru analizi ne kadar metalin çözüldüğünün ve çözünen miktarın ne kadar kütleyle karşılık geldiğinin belirlenmesine katkı verir. Korozyona uğrayan malzemeler belirli bir yük altında ise ve korozyon hızında gerilmeler etkili ise korozyon hızını ölçmek yerine hasarın meydana gelme süresi ya da uygulanacak maksimum gerilim hesaplanabilir. Hem kütle kaybına/kazancına hem de çözelti analizlerine dayalı bu ölçüm yöntemleri elektrokimyasal olmayan ölçüm yöntemleridir. Elektrokimyasal olmayan ölçümlerle uzun sürelerle gereksinim duyabilmektedir. Bunun yerine kısa sürede yapılacak hızlı ölçümlerle korozyon hızı belirlenebilir. Elektrokimyasal yöntemler hızlı sürede korozyon hızı belirlemek için etkili ve güvenilir bir yöntemdir [54].

Korozyon hızının belirlenmesi için birçok elektrokimyasal yöntem bulunmaktadır. Şekil 2.1'de verilen çizim bu yöntemleri öz bir şekilde göstermektedir.



Elektrokimyasal ölçümler esasen doğrusal akımın veya alternatif akımın uygulanmasına göre sınıflandırılabilir. Doğrusal akım kullanımı ile Tafel Ekstrapolasyonu (TP) ve Lineer Polarizasyonu'nun (LP) bir sonucu olarak korozyon hızına ulaşmak mümkündür. Öte yandan alternatif akım kullanımı ile Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) ve Harmonik Analiz (HA) ölçümleri ile de korozyon hızı belirlenebilmektedir [55].

Tez çalışması kapsamında doğrusal akım yöntemlerine dayalı alaşımların korozyon hızları belirlendiğinden, bu bölümde hem Tafel Ekstrapolasyonu hem de Lineer Polarizasyon ile ölçüm teknikleri üzerinde kısaca durulmuştur.



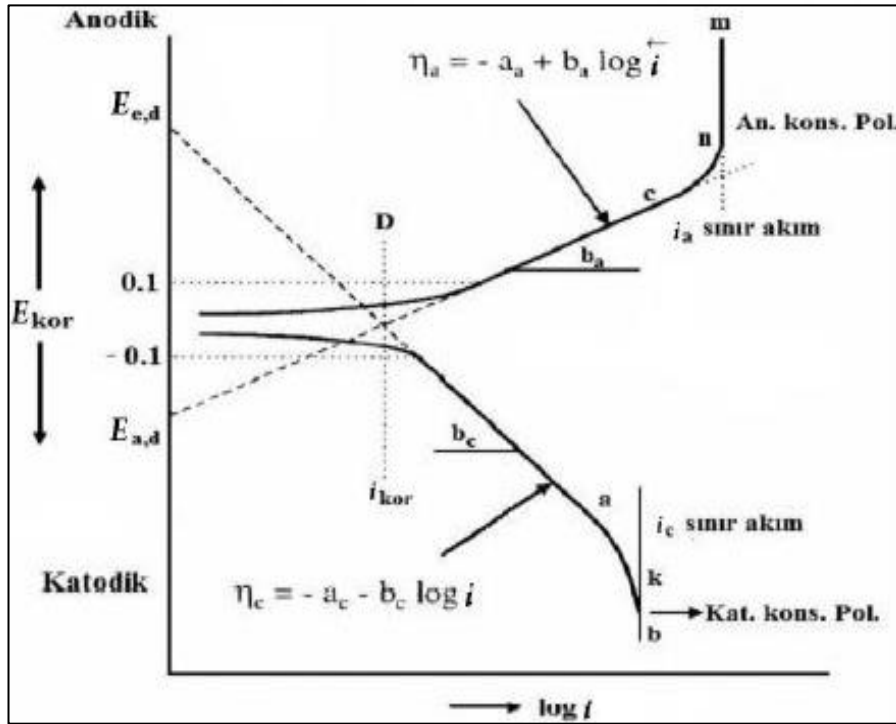
Şekil 2.1. Elektrokimyasal ölçüm yöntemleri [55]

Tafel Ekstrapolasyon yöntemi ile hem korozyon hızı ve hem de Tafel parametreleri ölçülebilir. Ancak metal geniş potansiyel aralıklarında polarize olduğundan dolayı ölçüm için uzun zaman gerekmektedir. Bundan dolayı, doğrudan korozyon hızının belirlenmesi için uygun değildir. Ayrıca elektrot yüzeyi ölçüm sırasında değişebilmektedir.

Şekil 2.2’de Tafel Ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak elde edilen akım yoğunluğuna bağlı korozyon potansiyel değişimi gösterilmiştir [55]. Verilen bu diyagramda, aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bölgeler mevcuttur. Bu bölgeler esasen tipik bir Tafel bölgesi olarak atfedilir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilebilir ve belirlenen değer korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Bilindiği üzere, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu korozyon oluşur [51, 53].

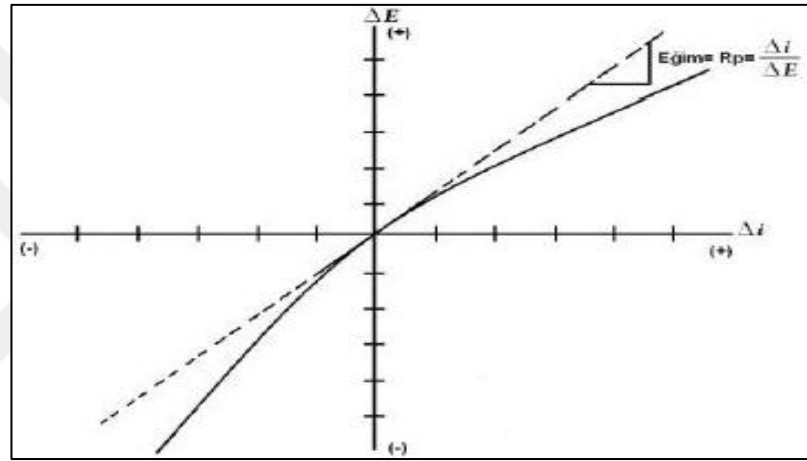
Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesini (anodik reaksiyon) ve diğeri ise çözelti ortamında bulunan O<sub>2</sub> veya H<sup>+</sup>'nin indirgenmesini (katodik reaksiyon) içerir. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Her iki reaksiyonda korozyona uğrayan bir elektrotta elektrot yüzeyinde eş zamanlı ilerler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E<sub>kor</sub>, korozyon potansiyeli) ulaşır. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i<sub>kor</sub>) denir [51].

Tafel Ekstrapolasyonu yönteminde öncelikle korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur [50]. Bu yöntemin kullanımı ile korozyon hızının saptanması için belirli koşullar gerekmektedir; (i) korozyon yerel değil genel olmalıdır, (ii) polarizasyon eğrileri kararlı halde elde edilmelidir, (iii) Tafel bölgesinin 10 katı kadar fazla akım yoğunluklarında çizgisel olması gerekmektedir ve (iv) polarizasyon eğrileri elde edilirken elektrot potansiyellerindeki değişim ek elektrokimyasal tepkime vermemelidir [55].



Şekil 2.2. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak elde edilen akım yoğunluğuna bağlı korozyon potansiyel değişimi [55]

Polarizasyon direnci yöntemi ise doğrusal bölgede deneysel olarak belirlenecek akım ve potansiyel değeri yardımıyla belirlenen korozyon hızının ölçülmesini sağlamaktadır. Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür [54, 55]. Şekil 2.3'te polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak elde edilen akım yoğunluğu korozyon potansiyel diyagramı verilmiştir. Görüleceği üzere, doğrunun eğimi korozyon direncine işaret etmektedir. Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir [55].



Şekil 2.3. Polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak elde edilen akım yoğunluğuna bağlı korozyon potansiyel değişimi [55]

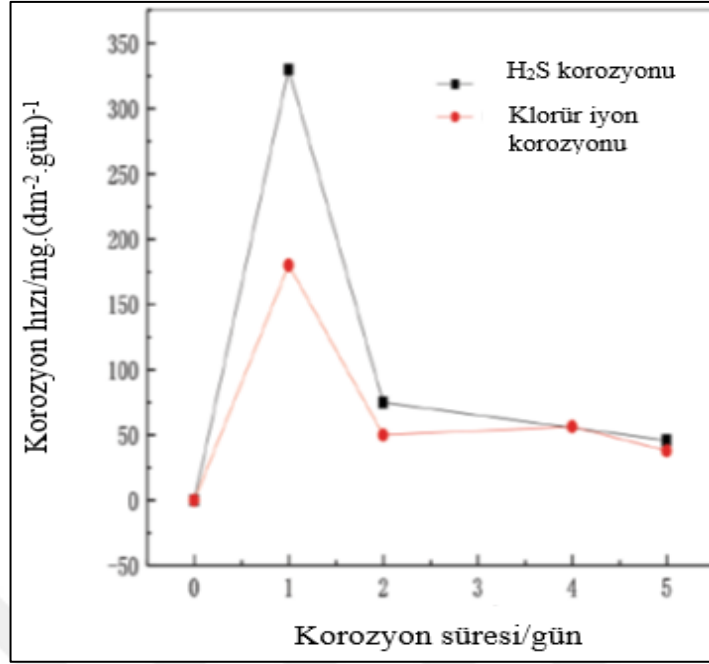
Korozyon hızı, çeşitli birimlerin kullanımı ile tariflenebilir. Bu tariflerden ilki, “mmd (millimeter per day)” olarak bilinir ve korozyona uğrayan bir metalin 1 dm<sup>2</sup> yüzeyinden bir günde meydana gelen mg cinsinden kütle kaybına işaret eder. Bir diğer ifade ise “mm/yıl” olarak söylenebilir ve bu ifade korozyona uğrayan bir metal yüzeyinde 1 yılda meydana gelen “mm” olarak kalınlık azalmasına karşılık gelir [52]. “mpy (mils per year)” olarak bilinen bir diğer korozyon hızı ise korozyona uğrayan bir metal yüzeyinde 1 yılda meydana gelen mil (0,001 inç) olarak kalınlık azalmasını açıklamaktadır. Bir diğer korozyon hızı tarifisi ise “IPY (inches penetration per year)” üzerinden tanımlanır. Bu tanım, korozyona uğrayan bir metal yüzeyinde 1 yılda meydana gelen inç olarak kalınlık azalmasına karşılık gelir ve 1 IPY= 1000 mpy’dir [54]. Nihai olarak iyi bilinen bir diğer korozyon hızı ifadesi ise “μ/cm<sup>2</sup>” ile tanımlanır. Bu tanımlama ise korozyona uğrayan metalin 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanından geçen korozyon akım şiddetine karşılık gelir [53, 54].

### 2.3. Corson Alaşımlarının Korozyonuna Yönelik İncelemeler

Kara kaynaklarının giderek azalmasıyla birlikte denizaltı madenciliğinin gelişmesi ve yeni rezervlerin çıkarılmasına yönelik çalışmalar öncelikli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Bu süreçte bir taraftan teknolojik ekipmanların geliştirilmesi hız kazanmış ve bir taraftan da denizel ortamların ortaya koyduğu yüksek basınçta, yoğun klorür ve sülfür içeren ortamlarda uzun ömürde servis sunabilen malzemelere de ihtiyaç artmıştır. Özellikle derin deniz ortamında ekipmanların korozyon nedenli hasara uğraması kaçınılmazdır [56].

Paslanmaz çelikler ve nikel esaslı malzemeler başta olmak üzere birçok metal/alaşım bahsi geçen madencilğe yönelik konstrüksiyon parçalarının üretiminde çoğunlukla tercih edilse de, düşük maliyetli ve yeteri korozyon direncine sahip bakır esaslı alaşım da kullanılmaktadır. Öte yandan yüksek sıcaklık, yüksek basınç, yüksek tuzluluk veya sülfürlenmiş hidrojen konsantrasyonu içeren ortamlar gibi etkin korozyon ortamlarında Cu-Ni-Si alaşımının performansının incelenmesi kaçınılmazdır [56].

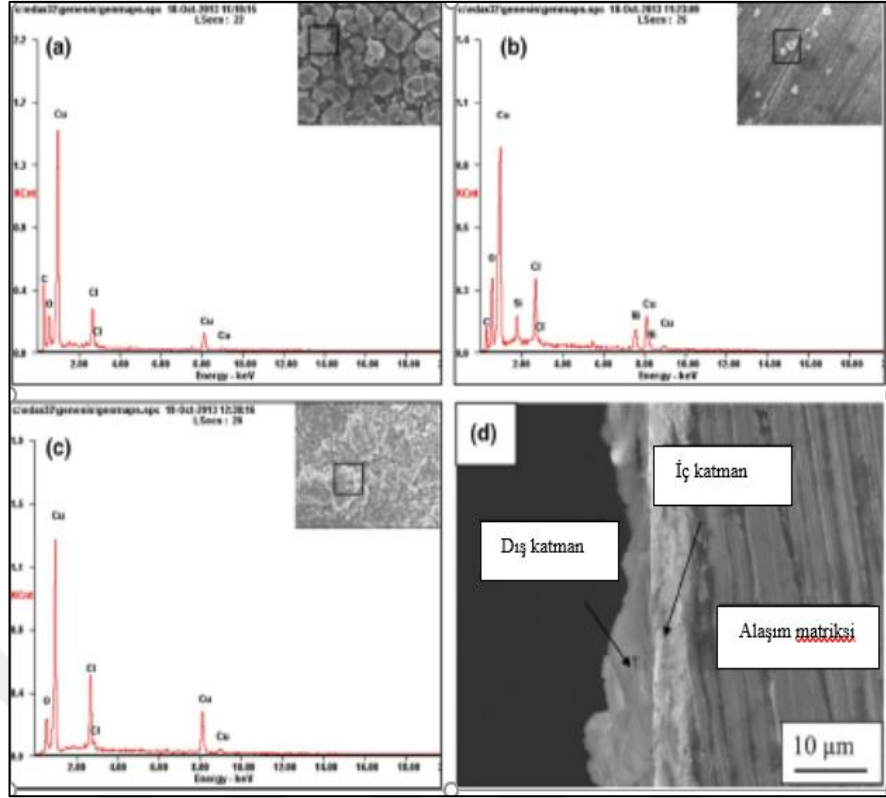
Yin ve arkadaşları [56], 90.83Cu-7.54Ni-1.63 Si bileşiminde yüksek Ni:Si oranına sahip bir Corson alaşımının doymuş H<sub>2</sub>S çözeltisinde (1 mol/L HCl ve FeS) ve ağırlık-% 3.5 NaCl çözeltisinde zamana bağlı korozyon testleri gerçekleştirmiştir. Şekil 2.4'te farklı çözeltilerde test edilen Cu-Ni-Si alaşımı için zamana karşılık korozyon hız değişimi verilmiştir. 24 saatlik test boyunca doymuş H<sub>2</sub>S ve % 3.5 NaCl çözeltilerine karşılık sırasıyla 330 ve 180 mg/(dm<sup>2</sup>.d) seviyesinde korozyon hızları kaydedilmiştir. Alaşım yüzeyinde yüzey hazırlama işlemi nedeni ile koruyucu bir filmin olmaması ve alaşımın korozyon çözeltisine doğrudan maruz kalması nedeniyle doymuş H<sub>2</sub>S çözeltisinde nispeten şiddetli korozyonun gerçekleşmesi kaçınılmazdır. 48 saatlik bir etkileşimde korozyon hızının azaldığı ve kademeli olarak sabit bir hızla ilerlediği tespit edilmiştir. Bilindiği üzere, çözelti içerisinde etkileşim süresinin artması ile korozyon ilerlemekte ve böylece yüzeyde korozyon ürünlerin oluşumu da mümkündür. Mevcut korozyon ürünlerinin yüzeyi kaplaması alaşımın çözelti ile olan temasını azaltabilmekte ve bundan dolayı da artan etkileşim sürecinde daha düşük bir hızda korozyon ilerlemektedir [56].



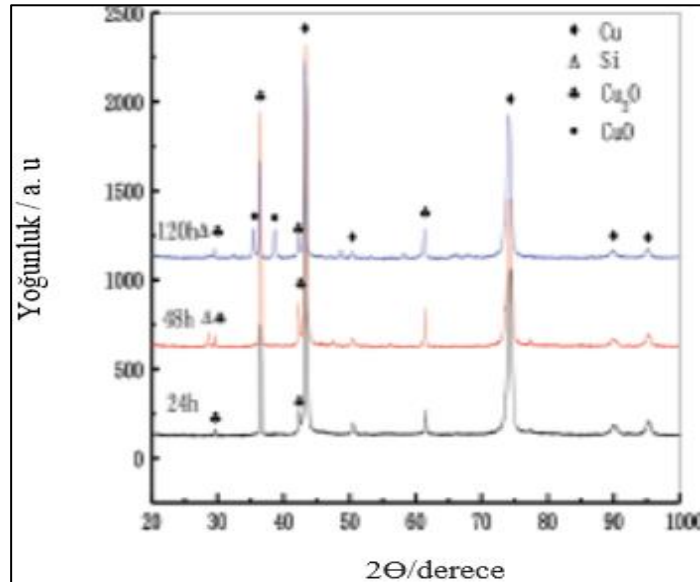
Şekil 2.4. Farklı çözeltilerde test edilen Cu-Ni-Si alaşımı için zamana karşılık korozyon hız değişimi [56]

Şekil 2.5'te verilen SEM görüntüleri ve alaşım yüzeyinden alınan EDS verileri zamana bağlı olarak doymuş H<sub>2</sub>S ortamında korozyon sürecine ait destekleyici çıktılar verebilmektedir. Şekil 2.5'den de görüleceği üzere, doymuş H<sub>2</sub>S ortamında test edilen alaşım yüzeyinde düz bir film yapısı oluşmakta ve etkileşim süresindeki artışa da bağlı olarak film yapısı değişebilmektedir. 24 saatlik etkileşim sonrasında yüzeyde düzenli geometrik yapıya büyük boyutlu partiküller gözlenmiştir (Şekil 2.5a). 48 saatlik bir etkileşim neticesinde alaşım yüzeyinde nispeten daha küçük boyutlu ve uniform dağılımlı yoğun partiküller gözlenmiştir (Şekil 2.5b).

120 saatlik etkileşimde benzer bir film yapısı gözlenmekle birlikte, alaşımın kesiti üzerine yapılan incelemeler en dışta biriken korozyon ürününün iç kısımda bulunan film üzerinde oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.5c ve d). Bundan dolayı 48 saat etkileşim sonrası oluşan film yapısı koruyucu film karakteristiğini ortaya koymuştur. Şekil 2.5'te verilen EDS dataları her ne kadar yüzeydeki korozyon ürünlerinin kimyasal bileşiminde bakır, oksijen ve klor içeriğinin olduğuna işaret etse de, korozyon testleri sonrası yüzeyler üzerine yapılan XRD çalışmaları ise korozyon ürünlerinin tanımlanmasına katkı sağlamıştır. Şekil 2.6'da verilen XRD datası alaşımının yüzeyinde çoğunlukla CuO ve Cu<sub>2</sub>O oksitlerinin var olduğunu göstermiştir [56].



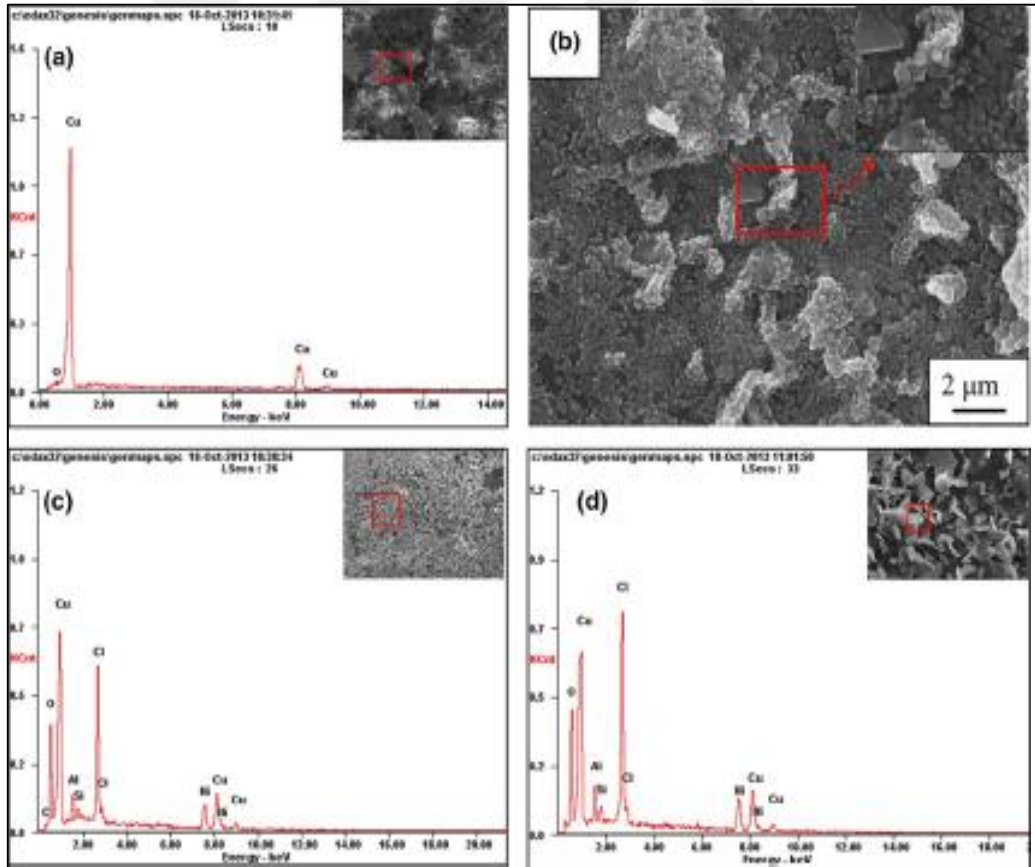
Şekil 2.5. Doymuş  $H_2S$  ortamında farklı sürelerde test edilen Cu- Ni-Si alaşım yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait SEM görüntüleri ve EDS datası; (a) 24 saat, (b) 48 saat, (c) 120 saat ve (d) 120 saatlik etkileşim sonrası korozyon ürününü gösteren SEM görüntüsü [56]



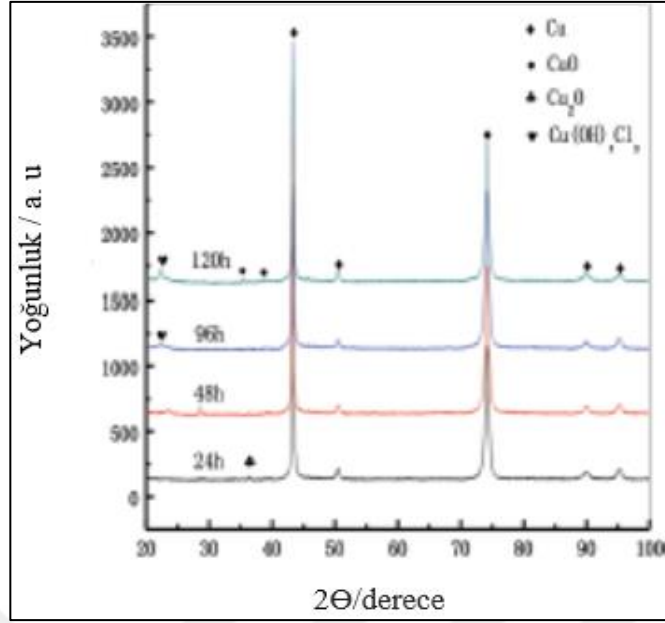
Şekil 2.6. Farklı zamanlarda doymuş  $H_2S$  ortamında test edilen Cu-Ni-Si alaşımının yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait XRD datası [56]

Şekil 2.7’de verilen SEM görüntüleri ve alaşım yüzeyinden alınan EDS verileri zamana bağlı olarak doymuş NaCl ortamında korozyon sürecinin nasıl ilerlediğini de açıklayabilmektedir. Artan korozyon zamanına bağlı olarak yüzeydeki korozyon ürünlerinin morfolojik değişimi tespit edilmiştir. 24 saatlik etkileşim sonrası alaşım yüzeyinde yoğun olmayan ve gözenekli bir film yapısı gözlenmiştir (Şekil 2.7a). 48 saatlik bir etkileşim ile alaşım yüzeyi oldukça ince partiküller tarafından kaplanmış olup, daha yoğun bir film yapısı mevcuttur (Şekil 2.7b) [56].

96 saatlik etkileşim süresinin daha da artması sonrası yüzeyde partiküllerin sayısında önemli bir artış gözlenmiştir (Şekil 2.7c). Nihai olarak 120 saatlik etkileşim alaşım yüzeyinde lamelli bir yapının oluşmasına neden olmuş ve en dıştaki film daha içte bulunan film üzerinde büyümüştür (Şekil 2.7d). Yüzeyler üzerine yapılan XRD çalışmaları NaCl ortamında Corson alaşım yüzeylerinde CuO ve Cu<sub>2</sub>O oksitlerinin yanı sıra Cu(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>x</sub> gibi koruyucu oksit ürünlerinin oluşabildiğini göstermiştir [56].



Şekil 2.7. NaCl ortamında farklı sürelerde test edilen Cu-Ni-Si alaşım yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait SEM görüntüleri ve EDS datası; (a) 24 saat, (b) 48 saat, (c) 96 saat ve (d) 120 saatlik etkileşim sonrası korozyon ürünü [56]



Şekil 2.8. Farklı zamanlarda NaCl ortamında test edilen Cu-Ni-Si alaşımının yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerine ait XRD datası [56]

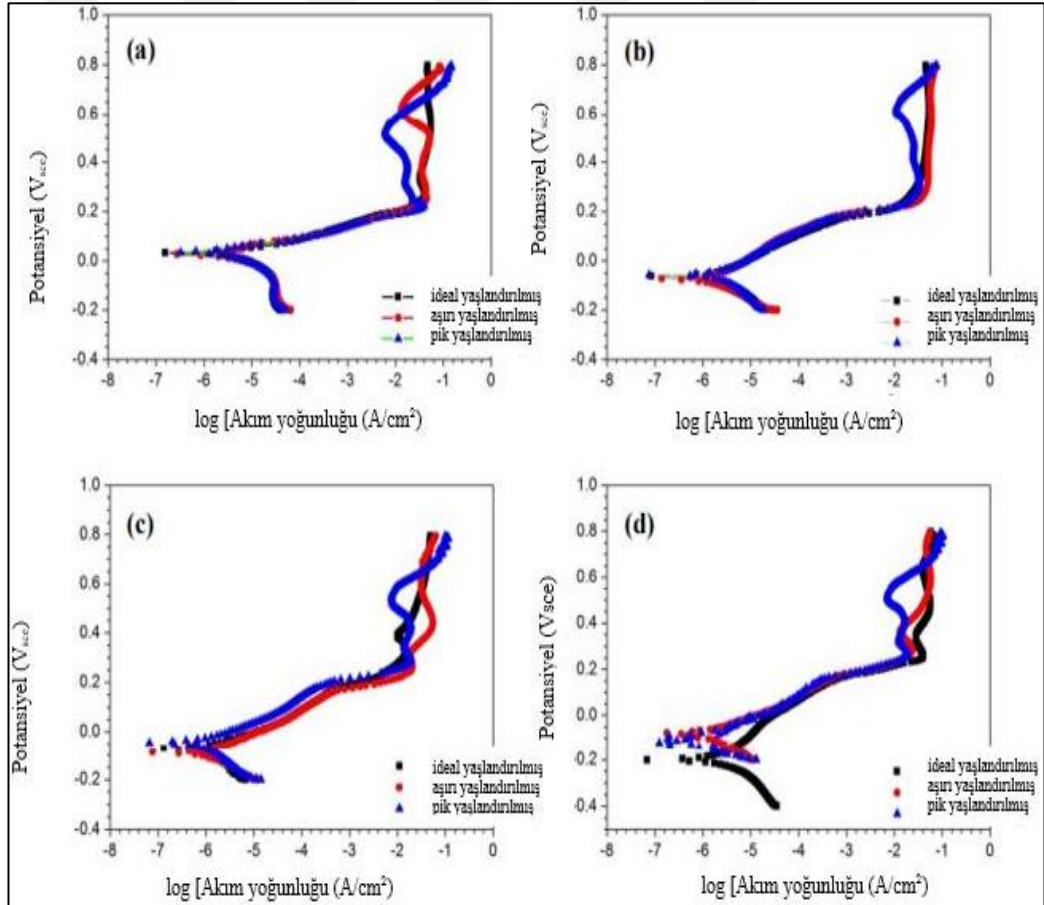
Daha önceden de bahsedildiği üzere, Cu-Ni-Si alaşımları çökelme sertleşebilen alaşımlardan biridir ve bu alaşımların fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerine özellikle yaşlandırma işlemlerinin önemli bir etkisi vardır. Lei ve arkadaşları, Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr alaşımının korozyon davranışı üzerine yaşlandırma süresinin etkilerini detaylı bir şekilde incelemiştir. Yapılan bu çalışmada, alaşım 980 °C sıcaklıkta çözeltiye alınmış, su verilmiş ve % 50 soğuk deforme edildikten sonra öncelikle 450 °C sıcaklıkta 30-480 dakika aralığında yaşlandırılmıştır. 30 dakikalık bir yaşlandırma ile ideal yaşlandırma sağlanmışken, 60 dakikalık yaşlandırma ile pik yaşlandırma sağlanmıştır. 480 dakikalık bir yaşlandırma ise malzemede aşırı yaşlandırmaya neden olmuştur. Çalışma kapsamında öncelikle oda sıcaklığında 30 dakika boyunca yapılan daldırma testleri sonrası korozyon hızları ağırlık kayıpları dikkate alınarak hesaplanmış ve aşırı yaşlandırılmış alaşımının korozyon hızının en düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir [57].

Şekil 2.9’da farklı sürelerde yaşlandırılmış alaşımın ağırlık kaybı % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde yapılan korozyon testleri sonrası elde edilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. Farklı koşullarda yaşlandırılmış alaşımlar için çözelti içerisinde farklı sürelerde hesaplanan korozyon dirençleri dikkate alınacak olursa; çözelti içerisinde artan süreye bağlı olarak; (i) ideal yaşlandırılmış olan alaşım için korozyon direnci



1.22  $K\Omega \cdot cm^2$  değerinden 15.98  $K\Omega \cdot cm^2$  değerine, (ii) pik yaşlandırılmış alaşım için korozyon direnci 2.82  $K\Omega \cdot cm^2$  değerinden 24.65  $K\Omega \cdot cm^2$  değerine ve (iii) aşırı yaşlandırılmış alaşım için korozyon direnci 1.01  $K\Omega \cdot cm^2$  değerinden 45.67  $K\Omega \cdot cm^2$  değerine yükselmiştir. Bilindiği üzere, çözelti içerisinde etkileşim ile birlikte bir koruyucu filmin yüzeyde oluşması kaçınılmazdır [57].

Öte yandan ısıl işlem süreçlerine bağlı olarak matriks içerisinde empürite atomlarının varlığı, kalıntı gerilmelerinin ve kafes çarpılmaları oluşumu da korozyon gelişimine neden olabilmektedir. Artan yaşlandırma zamanına bağlı olarak matriks içerisinde daha düşük miktarda empürite varlığına, düşük kalıntı gerilme seviyesine ve daha düşük oranda kafes çarpılmasına ulaşılır. Tüm bunlar aşırı yaşlandırılmış alaşımın yüksek korozyon direncine katkı veren önemli unsurlardır [57].



Şekil 2.9. Farklı sürelerde yaşlandırılmış Cu-Ni-Si alaşımlarının farklı sürelerde ağ.-% 3.5 NaCl çözelti ile etkileşimi sonrası polarizasyon eğrileri; (a) 0, (b) 1, (c) 7 ve (d) 14 gün [57]

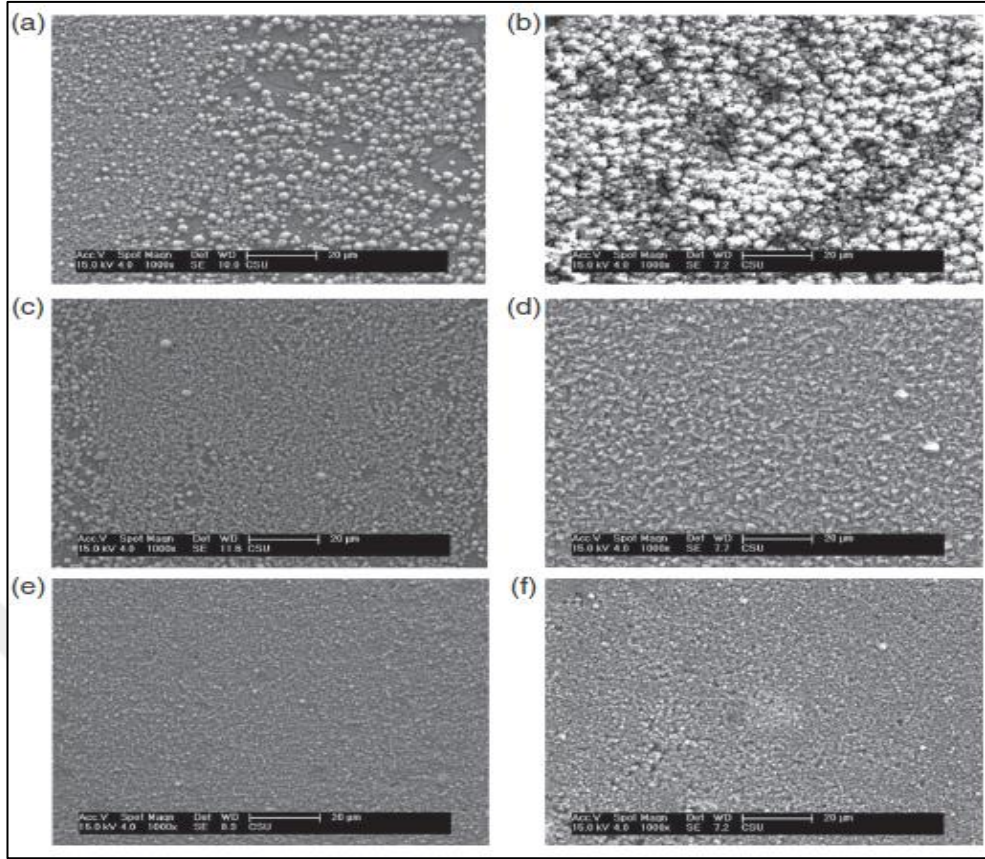
Farklı sürelerde yaşlandırılmış alaşımların ağırlık-% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde 14 ve 30 günlük etkileşimi sonrası yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 2.10'da verilmiştir. SEM görüntüleri, alaşımların yüzeyinde bulunan korozyon ürünlerinin uniform korozyonun gerçekleşmesi sonucu oluştuğuna ve özellikle uzun süreli yaşlandırılmış yüzeylerde korozyon ürün yoğunluğunun artan etkileşim sürecine de bağlı olarak arttığını göstermektedir.

14 günlük bir etkileşim sonrası alaşımların yüzeyinde  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  oksitleri oluşabilmektedir. Artan daldırma zamanına bağlı olarak hem yüzeyde korozyon ürünlerinin miktarı artmakta, hem de daha yoğun (sıkı) bir film yapısı yüzeyde büyümektedir (Şekil 2.10a,c ve e). Filmin kristalinitesi  $\text{Cu}_2\text{O}$  yapısından farklı olabilmektedir, çünkü korozyon ürünlerinin en dış tabakası esasen  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  fazlarını içermektedir (Şekil 2.10b, d ve f).

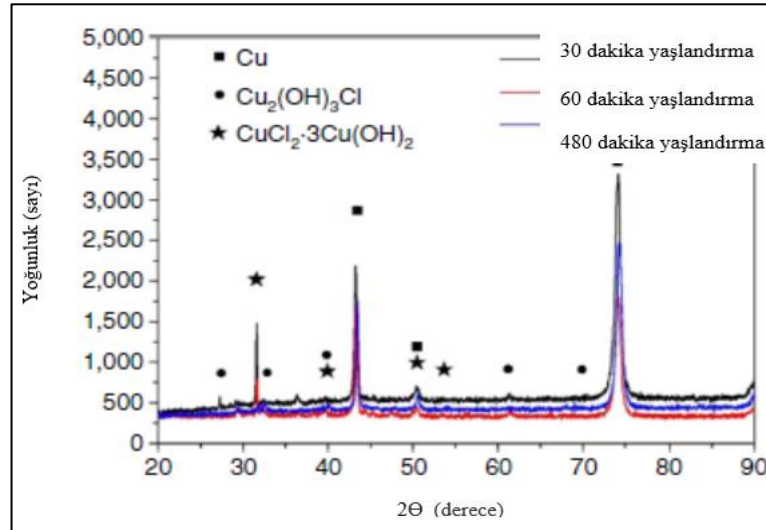
İdeal yaşlandırılmış alaşımın 14 günlük etkileşim yüzeyinde dağılmış partiküller bulunmaktadır (Şekil 2.10a). Ancak 30 günlük etkileşim sonrasında yüzeyde daha yüksek miktarda ve birikmiş partiküller gözlenmiştir (Şekil 2.10b). Pik yaşlandırılmış alaşım yüzeyinde 14 ve 30 günlük etkileşim sürecinde nispeten daha kaba partiküller tespit edilmiştir (Şekil 2.10c ve d).

Aşırı yaşlandırılmış alaşım yüzeyinde ise oldukça yoğun bir film yapısının oluşumu gözlenmiştir (Şekil 2.10e ve f). 30 günlük etkileşim sonrası yüzeylerde var olan bileşenler XRD analizleri ile tespit edilmiş ve Şekil 2.11'de elde edilen spektra verilmiştir. XRD spektrası bakır matriksli alaşım yüzeyinde aynı zamanda  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  ve  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  bileşiminde korozyon ürünlerinin var olduğunu göstermiştir. Bu korozyon ürünleri  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının hidratlaşması ile oluşabilmektedir. Hidratlaşma ile oluşan bu korozyon ürünleri esasen alaşımın korozyon direncinin artmasına önemli bir katkı vermektedir.

Alaşım yüzeylerinde  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  ve  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  içeren agregatların var olması çift tabakalı bir koruyucu filmin oluşumuna neden olur. Artan etkileşim süresi alaşımların yüzeylerinde bu tür korozyon ürünlerinin miktarsal artışına ve koruyucu bir film olarak yüzeyi kaplamasına neden olmaktadır. Bu süreç, korozyon hızında bir azalma ve korozyon direncinde önemli bir artış sağlayacaktır [57].

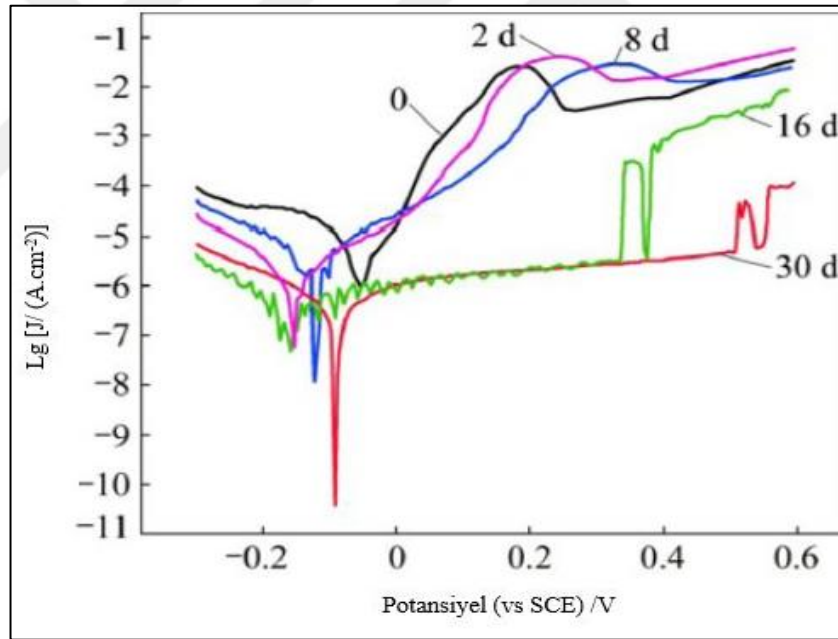


Şekil 2.10. Farklı sürelerde yaşlandırılmış alaşımların ağırlık-% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde 30 günlük etkileşimi sonrası yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) ideal yaşlandırılmış-14 gün, (b) ideal yaşlandırılmış-30 gün,(c) pik yaşlandırılmış-14 gün, (d) pik yaşlandırılmış-30 gün [57]



Şekil 2.11. Farklı sürelerde yaşlandırılmış alaşımların ağırlık-% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde 30 günlük etkileşimi sonrası yüzeylere ait XRD datası [57]

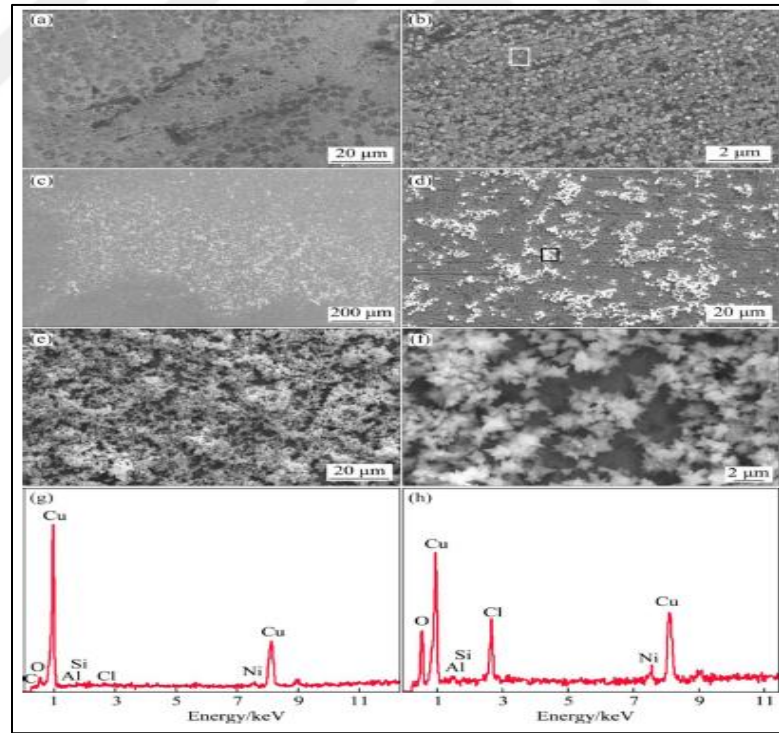
Zhu ve arkadaşları, Cu-6.5Ni-1Al-1Si-0.15Mg-0.15Ce bileşimine sahip bir modifiye Corson alaşımının ağ.% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon davranışını incelemiş ve bir taraftan çözelti içerisinde etkileşim süresine bağlı olarak korozyon hız değişimini diğer taraftan da alaşım yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları tanımlayarak yüzeylerde belirlenen korozyon ürünlerin tanımlamasını gerçekleştirmiştir. Şekil 2.12’de çözelti içerisinde farklı sürelerde yapılan elektrokimyasal testler sonrası elde edilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. 16 günden daha az bir süre çözelti ile etkileşen alaşımın anodik eğrisinde bir aktif-pasif geçişi ve ardından kısa (dar) bir pasif bölge gözlenmiştir. 16 günden daha fazla olan etkileşim sürecinde ise pasifliğin bozulduğu ve çukur (pit) oluşumları nedeni ile anodik eğrilerde belirli bir potansiyelde akım yoğunluğu keskin bir şekilde artmıştır. Çözeltiye maruz kalma süresi 30 güne ulaştığında ise çukurlaşma (pitting) potansiyeli artarak çukurlaşma direncinde bir artış gözlenmiştir [58].



Şekil 2.12. Farklı sürelerde ağ.% 3.5 NaCl çözeltisine maruz bırakılmış modifiye bir Corson alaşımı için polarizasyon eğrileri [58]

Şekil 2.13’te ağ.% 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde 1 saat, 2 ve 30 gün boyunca maruz bırakılan modifiye Corson alaşım yüzeylerine ait mikroyapılar verilmiştir. Alaşım çözeltiye 1 saat maruz bırakıldığında yüzeyde bol miktarda korozyon ürünü oluşmaya başlamıştır (Şekil 2.13a ve b). Şekil 2.13b’de verilen SEM görüntüsü üzerinde işaretlenen bölgeye ait EDS analizi alaşım yüzeyinde Cu, Ni, Al and Si, O ve Cl

elementlerin var olduğunu göstermektedir. EDS analizi aynı zamanda yüzeyde oksijen pikinin klor pikine göre nispeten daha güçlü olduğunu göstermiştir. Bu ise korozyonun başlangıç aşamasında başlıca korozyon ürünü olarak bir oksitin oluşabildiğine işaret etmektedir (Şekil 2.13g). Etkileşim süresinin 2 gün gibi daha uzun bir süreye ulaşması halinde ise alaşım yüzeyinde daha uniform bir oksit oluşabilmektedir ve oksit film üzerine klorür içeren bir korozyon ürününün oluşması da muhtemeldir (Şekil 2.13c ve d). Şekil 2.13d’de verilen EDS verisi hem oksijen hem de klor pikinde keskin bir artışı göstermektedir. Bu ise yüzeyde oksit ve klorür içerikli korozyon ürünlerinde bir artışın gerçekleştiğine işaret etmektedir (Şekil 2.13h). Bu ürünlerin miktarındaki artış 30 günlük etkileşime maruz kalmış yüzeyde kolayca gözlenebilmektedir. Şekil 2.13e ve f’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde çift tabakalı bir korozyon filmin var olduğu ve bu film yapısında alt tabakada oksit esaslı bir korozyon ürünü bulunurken, üst tabakada klorür esaslı bir korozyon ürününün bulunduğu gözlenmiştir [58].



Şekil 2.13. % 3.5 NaCl çözeltisine farklı sürelerde maruz kalmış modifiye Corson alaşım yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri (a-d) ve işaretlenmiş bölgelere ait EDS analizleri (g ve h); (a,b) 1 saat ; (c,d) 2 gün; (e,f) 30 gün:(g) "b" görselinde yer alan korozyon ürününe ait ve (h) "d" görselinde yer alan korozyon ürününe ait EDS analizi [58]

Zhu ve arkadaşları, termo-mekanik işlem uygulanmış Cu-6.5Ni-1Al-1Si-0.15Mg-0.15Ce alaşımı üzerine yapılan korozyon çalışmaları sonrasında mikroyapısal bileşenlerin etkisini de ortaya koymuştur. Bilindiği üzere, çözeltiliye alma işlemini takiben bir soğuk deformasyon sürecinin işletilmesi ve sonrasında da 450 °C sıcaklıkta belirli bir süre yaşlandırma işlemi alaşım matrisinde öncelikle aşırı doymuş katı ergiyikten bir dekompozisyonun gerçekleşmesine ve ikincil fazların  $\alpha$ -Cu matrisi içerisinde çökmesine neden olacaktır [58].

Alaşımın ağırlık % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılması halinde ise Cu, Al ve Ni anot olarak davranırken, matris içerisinde yer alan ikincil fazlar katot olarak davranacaktır. Anodik çözünme ise Denklem (2.11)-(2.14)'te verilen reaksiyonlar eşliğinde ilerleyecektir [58].



Katodik reaksiyon ise Denklem (2.15)-(2.21)'de verilen reaksiyonlar ile gerçekleşecektir. Bu metalik iyonlar ve klorürler hidrolize olup, alaşım yüzeyinde dioksitlerin veya oksitlerin oluşumuna neden olabilmektedir [58].



Tüm bu oluşumlar esasen daldırma süresi arttıkça korozyon ürünlerinin yüzeyde yoğun bir film yapısına dönüşümüne ve böylece korozyon direncinin artmasına neden olabilmektedir. Tanımlanan reaksiyonlar korozyon sırasında Cu, Al, Ni klorürlerin, oksitlerin ve dioksitlerin oluşabildiğini göstermektedir. Ancak modifiye Corson alaşımının yüzeyinde  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2/\text{Cu}(\text{OH})_2$  esaslı bileşenlerin oluşumu da söz konusudur. Tüm bunların dışında kompozisyonda alüminyumun yer alması  $\text{NaCl}$  çözeltisine maruz kalan modifiye alaşım yüzeyinde  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$  esaslı bileşenlerin de oluşumuna olanak verebilmektedir. Tüm bu bileşenler her ne kadar bir korozyon ürünü olsa da, alaşım yüzeyinde yoğun bir film yapısı halinde var olması alaşımın korozyon direncinin artışına katkı verebilmektedir [58].



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Döküm Yöntemiyle Üretilmiş Corson Alaşımlarının Tanıtımı

Deneysel çalışma kapsamında, Tablo 3.1’de kimyasal kompozisyonu verilen alaşımlar Sağlam Metal A.Ş. ergitme-katılama altyapısı kullanılarak üretilmiştir. Alaşımların kimyasal kompozisyonları Corson alaşım ailesinin bir üyesi olacak şekilde tasarlanmış olup, bileşimleri yüksek Ni:Si oranına ve modifiye element olarak da belirli bir miktar alüminyum ve magnezyum içermektedir. Alaşımların döküm ile üretiminde, laboratuvar ölçekli (10 kg kapasiteli) bir orta frekans ergitme ocağı kullanılmıştır. Yaklaşık 150 mm çaplı billet malzemeler, ergiyiğin çelik kokil kalıba dökülmesi ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulması ile elde edilmiştir. Katılama yapılarının kimyasal kompozisyonları Foundarymaster optik emisyon spektrometresi (OES) kullanılarak belirlenmiştir. Döküm alaşımları, yaklaşık 800 °C sıcaklıkta sıcak dövülmüştür.

Tablo 3.1. Döküm ile üretilen alaşımlara ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.- %)

Alaşım	Ni	Si	Mg	Al	Cu
CuNiSi (CNS)	6,68	1,67	-	-	balans
CuNiSiAl (CNS-Al)	6,22	1,31	-	0,14	balans
CuNiSiMg (CNS-Mg)	6,29	1,31	0,14	-	balans

#### 3.2. Metalografik İşlemler ve Mikroyapı İncelemeleri

Deneysel çalışmalar kapsamında hem mikroyapı incelemeleri öncesi hem de korozyon testleri öncesi numunelerin yüzeyleri metalografik olarak hazırlanmıştır. Başlangıçta yüzeyler sırası ile 120, 320, 600, 1000, 2500 ve 4000 mesh’lik SiC esaslı zımparalama kağıtları kullanılarak zımparalanmıştır. Yüzeyler daha sonra 3 ve 1 µm’lik elmas solüsyonlar ile parlatılmıştır.



Mikroyapısal bileşenlerin açığa çıkarılması için numuneler hazırlanan özel bir çözelti [25 ml HCl + 70 ml H<sub>2</sub>O +5g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ile dağlanmıştır. Mikroyapısal incelemelerde hem ışık mikroskobu (IM, Olympus BXM41-LED) hem de taramalı elektron mikroskopları (SEM, Jeol JSM 6060 ve Zeiss Evo 10) kullanılmıştır. Mikroyapı içerisinde yer alan fazların analizi ise IXRF model enerji dağılımlı x-ışın spektrometresi (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

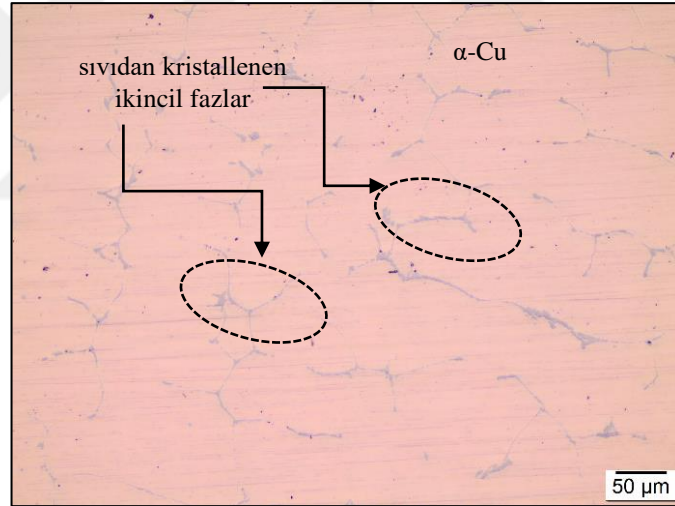
### 3.3. Korozyon Testleri ve Testler Sonrası Yüzey Karakterizasyonu

Korozyon testleri, iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, alaşımların elektrokimyasal davranışları potansiyodinamik ve empedans ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu aşamada, kare kesitli 0,785 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip test elektrotları hazırlanmış ve Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA düzeneğinde testler gerçekleştirilmiştir. Bu düzenek esasen üç elektrot sistemine göre çalışmaktadır. Referans elektrodu bir doymuş kalomel elektrot olup, karşıt elektrot olarak da platin bir elektrot kullanılmıştır. Korozyon test ortamında ağırlıkça % 3,5 NaCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır. Tüm testler öncesinde elektrotların yüzeyleri metalografik olarak parlatılmış, alkol ile temizlenmiş ve sonrasında kurutulmuştur. Çalışma elektrotlarının antikoroziv özelliklerini belirlemek için yapılan potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinde % 3,5'lik NaCl ortamında Tafel polarizasyon eğrileri elde edilerek, elektrokimyasal parametreler ( $i_{kor}$ ,  $E_{kor}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ) ve korozyon hızı (mpy) belirlenmiştir. Polarizasyon eğrileri, elektrotlar korozif ortamlara bırakıldıkları andan itibaren, 1 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden ( $E_{kor}$ ) başlayıp, anodik yönde 1 mV/s tarama hızı ile (-0.25) – (+0.25) potansiyele kadar yapılan ölçümler sonunda elde edilmiştir. Çalışma elektrotları, korozif ortamlara maruz bırakıldıkları andan itibaren 1 saatlik AC empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler ile Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Ölçümler, 10<sup>5</sup> ile 10<sup>-2</sup> Hz aralığında ve 10 mV genlik için ölçülen açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Korozyon testlerinin ikinci aşamasında ise alaşımların ağırlıkça % 3,5 NaCl ve % 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde zamana bağlı (24-72-120 saat) daldırma testleri gerçekleştirilmiş ve belirli zaman dilimleri sonrası yüzeydeki bozunumları mikroskobik olarak takip edilmiştir. Bu takip sürecinde IM ve SEM çalışmaları yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Alaşımın Mikroyapısal ve Mekanik Karakterizasyonu

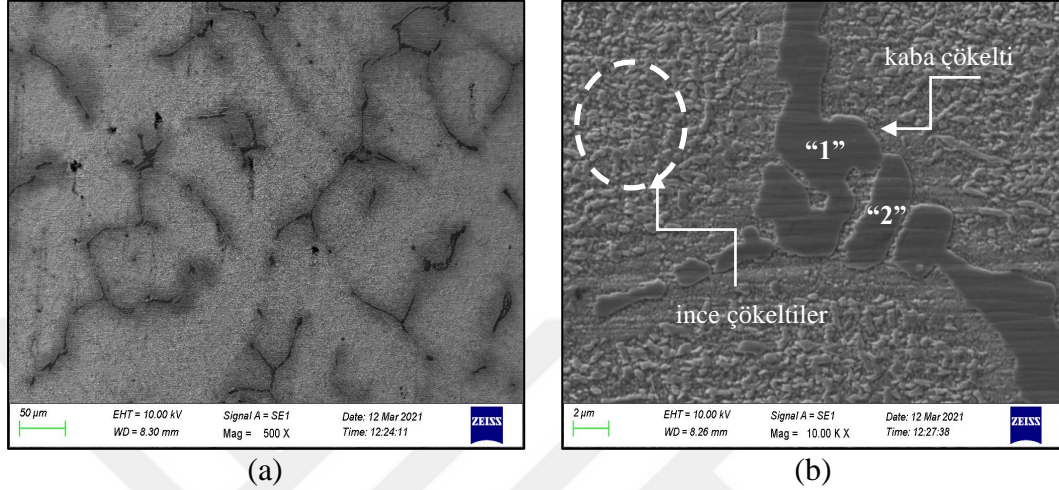
Şekil 4.1’de CNS döküm alaşımının katılaşma yapısını gösteren parlatılmış konumda IM görüntüsü verilmiştir. Bu konumda, matriks içerisinde bulunan ikincil fazlar ağsı bir yapıda belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu ikincil fazlar katılaşma yapısında segregasyon nedeniyle oluşmakta olup, sıvı fazdan doğrudan kristallenmektedir. Çoğunlukla matriks yapısına göre daha sert olan bu fazlar alaşımın parlatılmış konumunda daha düşük refleksiyon katsayılarından dolayı koyu kontrastlarda gözlenmektedir.



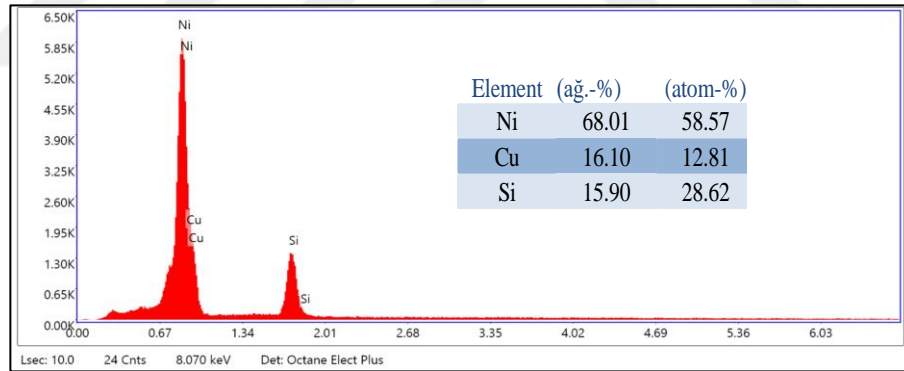
Şekil 4.1. CNS alaşımının parlatılmış konumuna ait IM görüntüleri

Şekil 4.2’de CNS alaşımının katılaşma yapısını gösteren bir SEM görüntüsü verilmiştir. Dağlanmış konumda alaşıma ait tipik dendritik katılaşma yapısı Şekil 4.2a’da gözlenmektedir. İnterdendritik bölgelerde ise ağsı yapıda ikincil faz dağılımı tespit edilmiştir. Şekil 4.2b’de verilen daha yüksek büyütme SEM görüntüsü sıvıdan kristallenen fazın dışında katıdan çökeltme ile oluşan ince çökeltilerin de varlığını göstermektedir. Şekil 4.2b’de işaretlenen bölgelere ait EDS spektrumu Şekil 4.3’te verilmiş olup, analizler interdendritik bölgelerde bulunan fazların nikel ve silisyumca

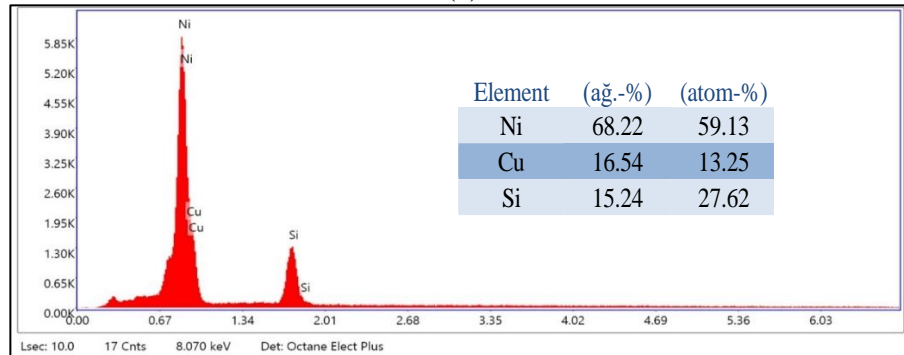
zengin fazlar olduğunu ortaya koymuştur. Elementlerin ağırlıkça (%) ortalaması (Ni: 68,12 ve Si : 15,57), sıvıdan kristallenen bu fazın  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si fazı olduğunu göstermiştir. Şekil 4.4'te  $\alpha$ -Cu matriksi içerisinde yer alan ince dağılımlı ve mikron altı boyutlarda çökeltileri gösteren bir SEM görüntüsü de verilmiştir.



Şekil 4.2. CNS alaşımının dağılanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) genel katılma yapısı ve (b) kaba ve ince çökeltiler



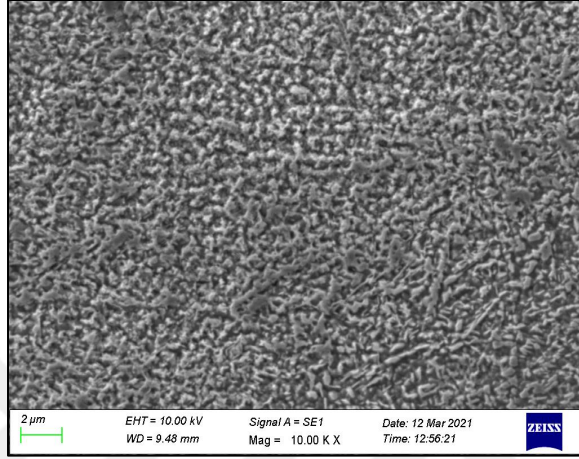
(a)



(b)

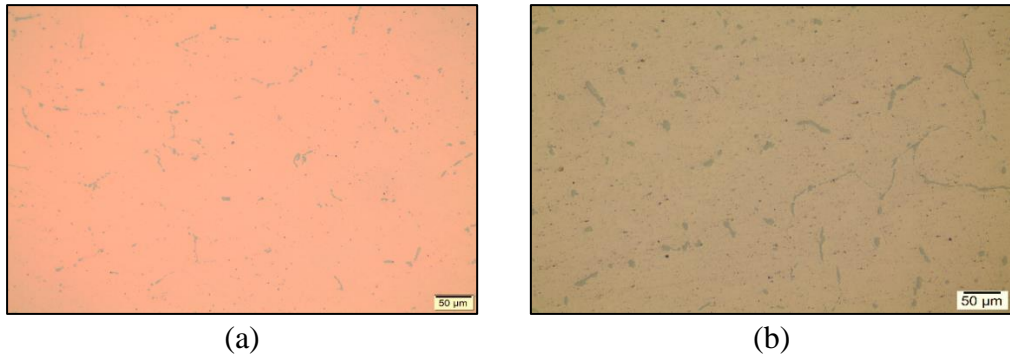
Şekil 4.3. Şekil 4.2'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası; (a) "1" ve (b) "2" no'lu bölge

Katı fazdan çökelme reaksiyonunun bir sonucu olarak matriks içerisinde dağılım gösteren bu çökeltiler  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si çökeltileri olup, bu çökeltiler Corson alaşımlarının ısıtılma süreçlerinde ve özellikle yaşlandırılmada mukavemet kazanımı sağlayan çökeltilerdir [26]. Bu çökeltiler üzerine yapılan EDS çalışmaları ağırlıkça Ni:Si oranının 9,2:0,8 seviyesinde olduğunu göstermiştir.

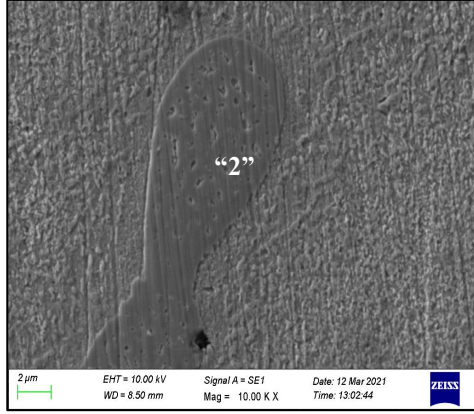


Şekil 4.4. CNS alaşımlarının katılaştırma yapısını gösteren bir SEM görüntüsü

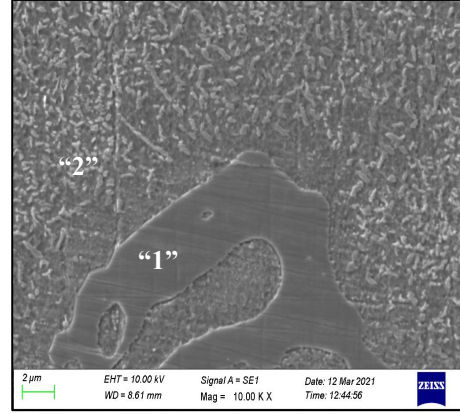
Şekil 4.5'te alüminyum ve magnezyum katkıları ile modifiye edilmiş Corson alaşımlarının parlatılmış konumlarına ait IM görüntüleri verilmiştir. Her iki alaşımların katılaştırma yapısında, CNS alaşımlarının katılaştırma yapısına benzer olarak  $\alpha$ -Cu matriksi içerisinde özellikle interdendritik bölgelerde  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si fazının bulunduğu gözlemlenmiştir. Modifiye alaşımların katılaştırma yapısı üzerine yapılan SEM-EDS çalışmaları modifiye elementlerin bakır içerisinde çözüldüğüne işaret etmektedir (Şekil 4.6 - Şekil 4.8).



Şekil 4.5. Alüminyum ve magnezyum katkıları ile modifiye edilmiş döküm alaşımlarının parlatılmış konumlarına ait IM görüntüleri; (a) CNS-Al ve (b) CNS-Mg

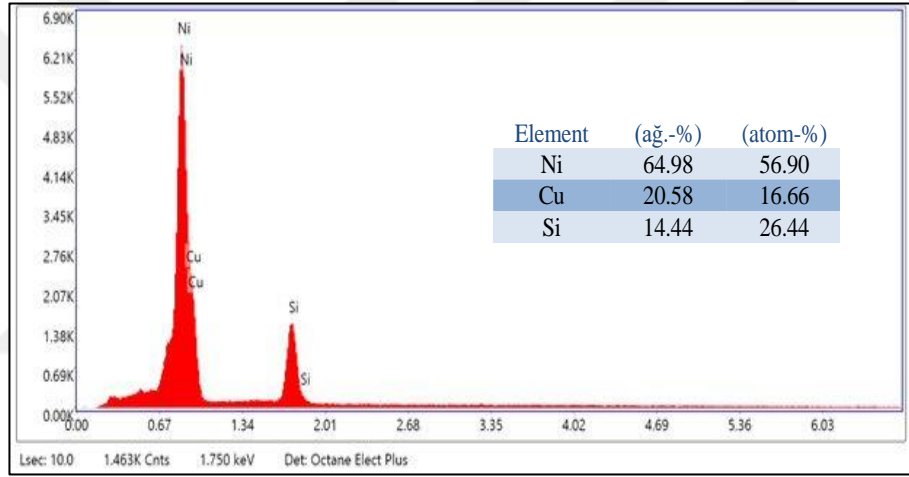


(a)

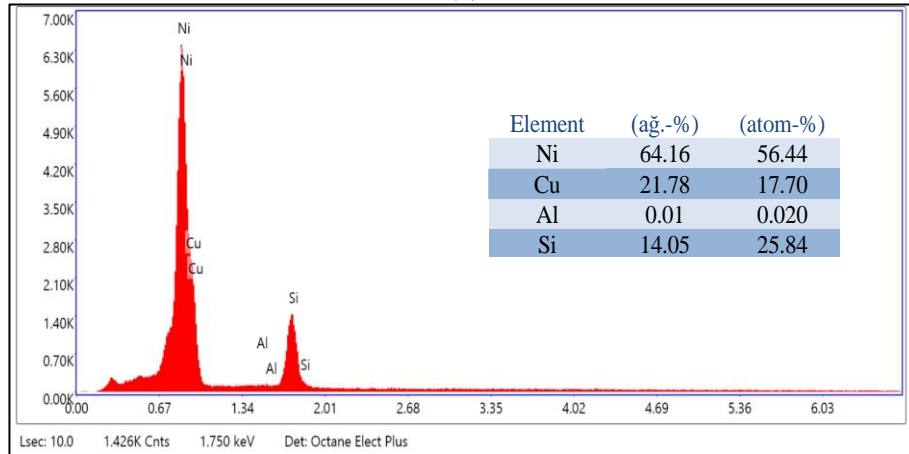


(b)

Şekil 4.6. Alüminyum ve magnezyum katkısı ile modifiye edilmiş alaşımların dağılmış konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) CNS-Al ve (b) CNS-Mg

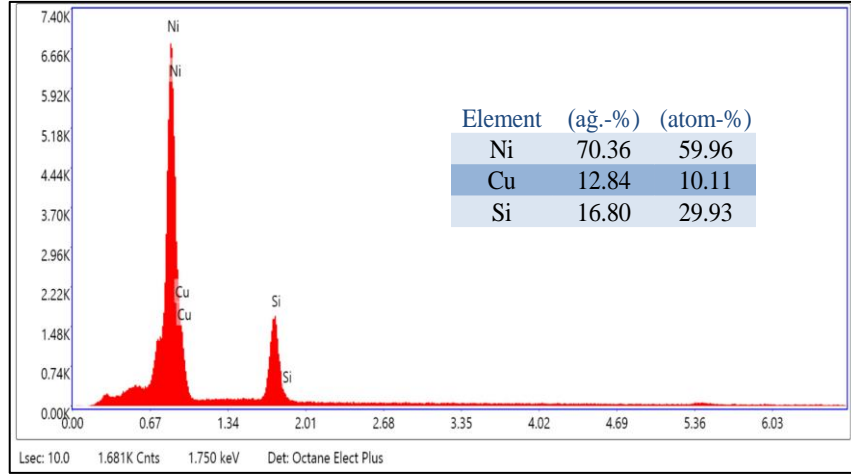


(a)

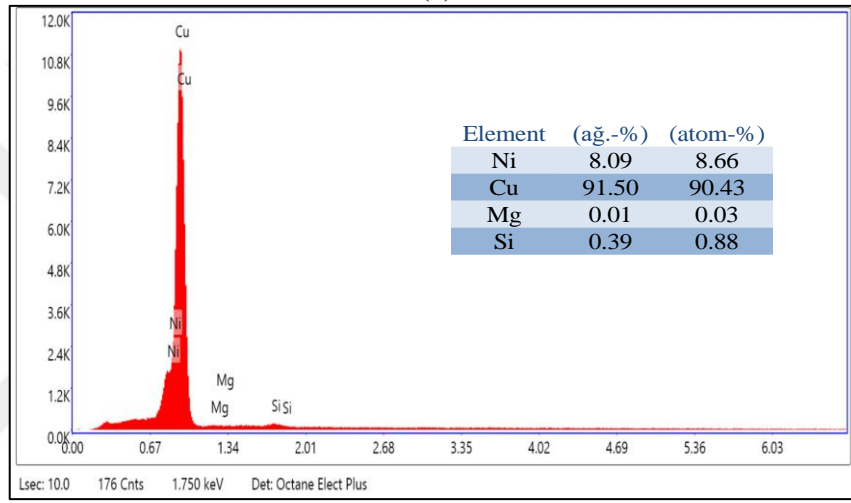


(b)

Şekil 4.7. Şekil 4.6a'da CNS-Al alaşımı için verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası; (a) "1" ve (b) "2" no'lu bölge



(a)



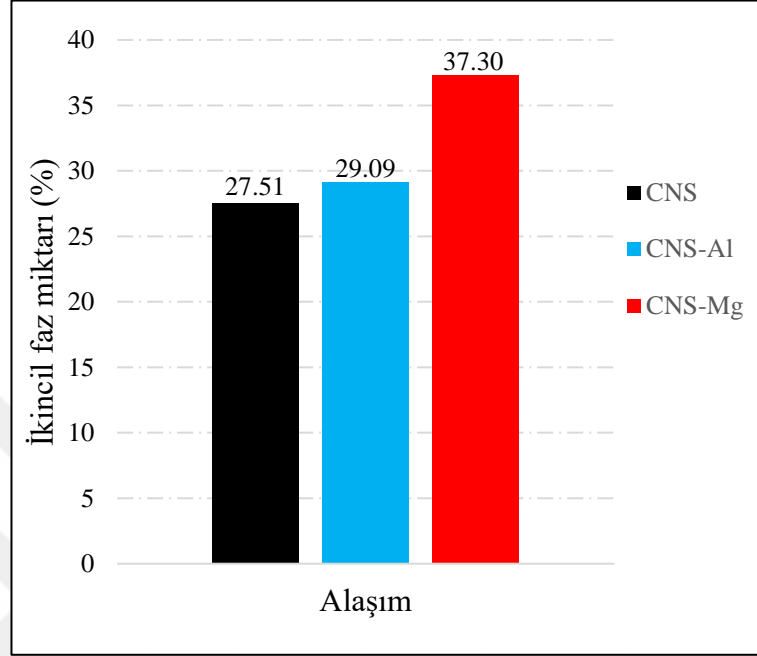
(b)

Şekil 4.8. Şekil 4.6b’de CNS-Mg alaşımı için verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası; (a) “1” ve (b) “2” no’lu bölge

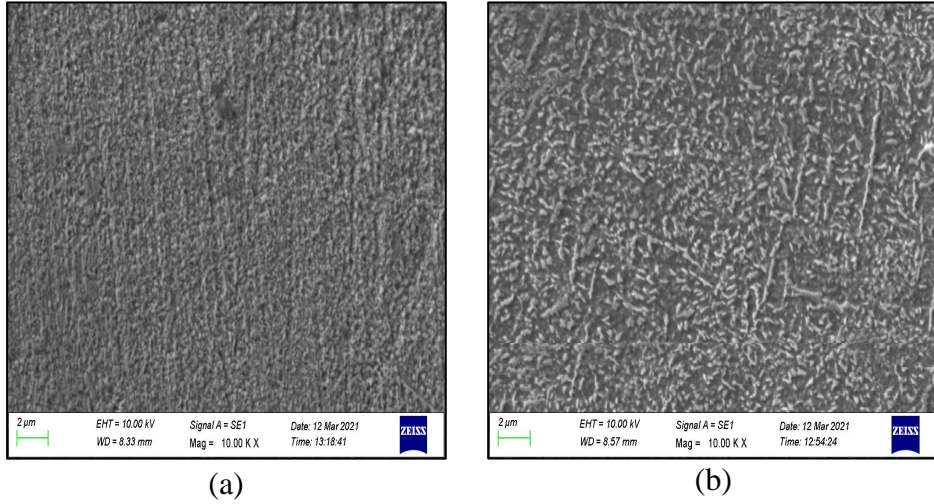
Modifiye elementlerin bakır içerisinde çözünerek bir yer alan katı ergiyik oluşumuna katkı vermesi kompozisyonda bulunan diğer yer alan atomlarının (nikel ve silisyum) ikincil faz oluşturmasına neden olabilmektedir. Bakır kafesi içerisinde yer alan boşyerlere alüminyum ve magnezyum atomlarının oturması sonucu kafes içerisinde nikel ve silisyum çözünürlüğü azalabilecektir. Bu durumda daha yüksek Ni:Si oranında sıvıdan kristallenen  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si faz oluşumu ve daha yüksek miktarda katıdan çökelen  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si oluşumu kaçınılmazdır.

Şekil 4.9’da alaşımların katılaşma yapısında interdendritik bölgelerde bulunan  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si fazının matris içerisindeki dağılımları verilmiştir. Modifiye elementlerin katkısı ile sıvıdan kristallenmede ikincil faz olarak  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si fazının miktarı artmıştır.

Her ne kadar kantitatif bir analiz yapılmısa da, Şekil 4.10'da verilen SEM görüntüleri alüminyum ve magnezyum katkısı ile  $\alpha$ -Cu matrisi içerisinde ince dağılımlı çökelti ( $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si) miktarının da arttığını göstermektedir.



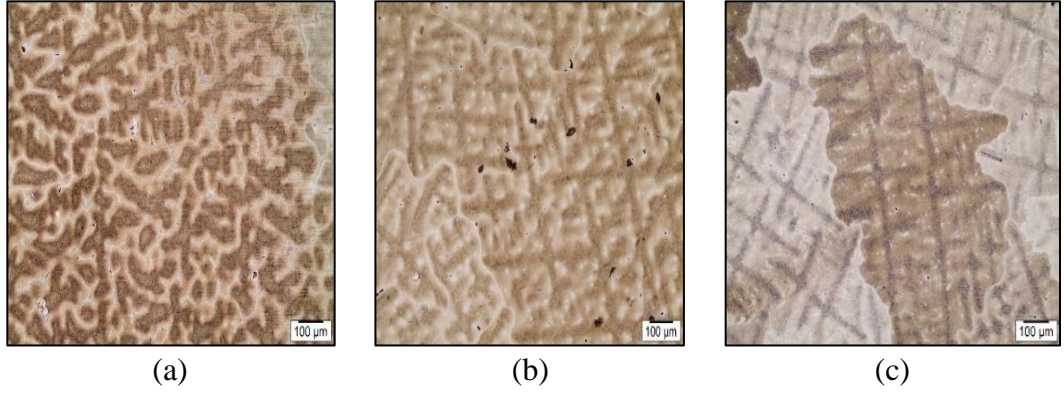
Şekil 4.9. Döküm alaşımlarının katılaşıma yapısında bulunan ikincil faz miktarı



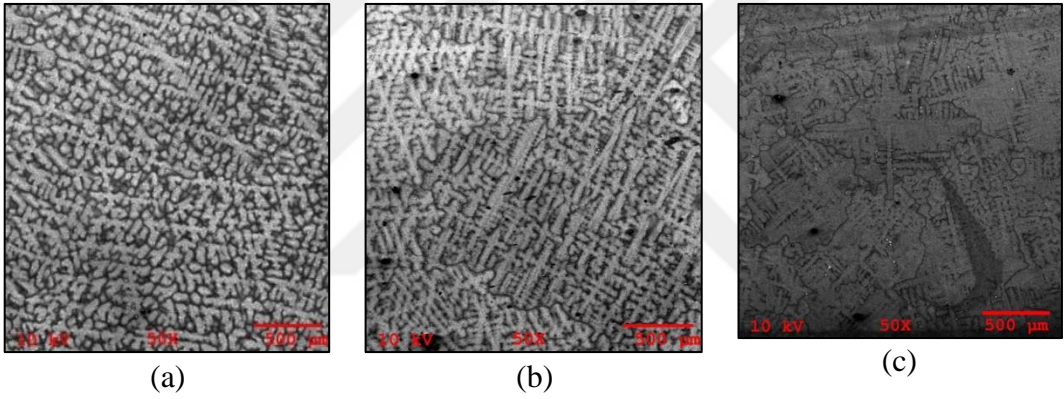
Şekil 4.10. Alüminyum ve magnezyum katkısı ile modifiye edilmiş döküm alaşımlarının dağılımış konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) CNS-Al ve (b) CNS-Mg

Sıvıdan kristallenmede katılaşıma cephesi boyunca segregasyon nedenli nikel silisitlerin oluşumu nispeten daha ince bir dendritik katılaşıma da neden olabilir.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilen mikroyapı görüntülerinden de görüleceği üzere, alüminyum ve magnezyum katkısı ile daha ince bir katılaşma yapısına ulaşılmıştır.



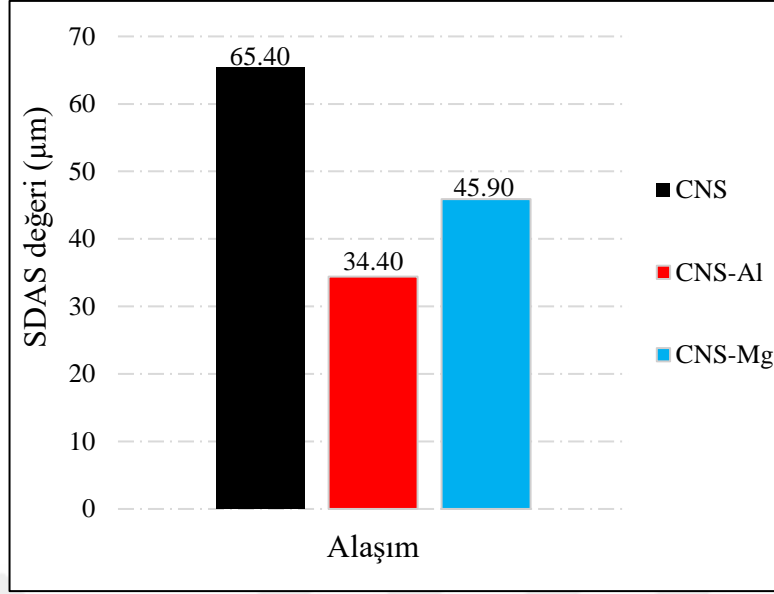
Şekil 4.11. Döküm alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al ve (c) CNS-Mg



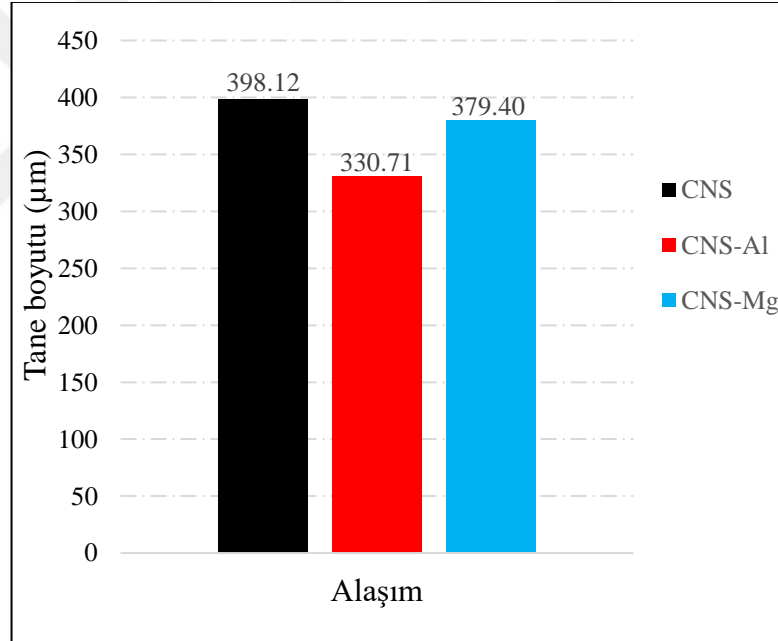
Şekil 4.12. Döküm alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al ve (c) CNS-Mg

Kantitatif metalografi çalışmaları yapılarak her bir döküm alaşımı için ikincil dendrit kolları ara mesafesi (SDAS) hesaplanmış ve Şekil 4.13’te her bir alaşım için elde edilen değerler verilmiştir. CNS alaşımının katılaşma yapısında SDAS değeri ortalama 65,40  $\mu\text{m}$  değerindedir. Alüminyum katkısı ile birlikte SDAS değeri 34,40  $\mu\text{m}$  değerine indirgenmiştir. Magnezyum katkısı da alaşıma benzer bir inceltme etkisi sağlamış olup, CNS-Mg alaşımı için SDAS değeri 45,90  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. SDAS değerindeki bir azalma katılaşma yapısının nihai tane boyutunda da bir azalmaya neden olacaktır. Şekil 4.14’te verildiği üzere modifiye element katkısı ile birlikte Corson alaşımının tane boyutu da azalmıştır. CNS alaşımı için ortalama tane boyutu 398,12  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. CNS-Al ve CNS-Mg alaşımları için tespit edilen ortalama tane boyutları sırası ile 330,71  $\mu\text{m}$  ve 379,40  $\mu\text{m}$  değerindedir.



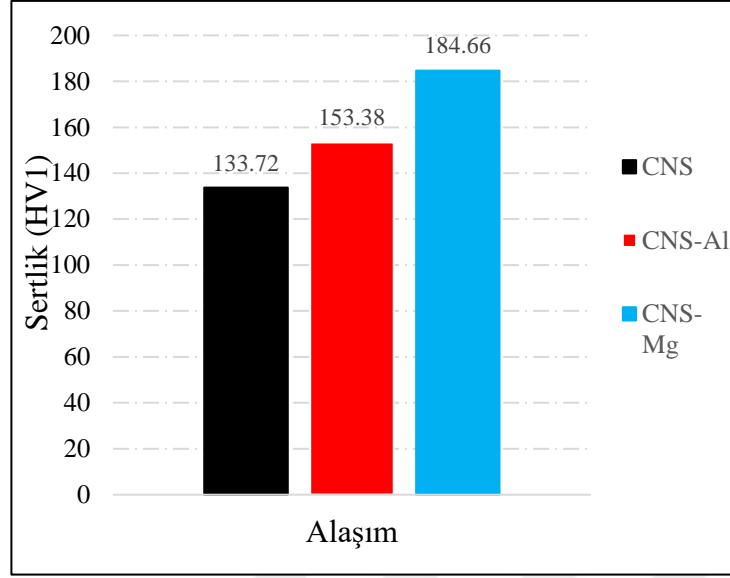


Şekil 4.13. Döküm alaşımlarına ait SDAS değerleri



Şekil 4.14. Döküm alaşımlarına ait tane boyutları

Şekil 4.15'te döküm alaşımlarının sertlik değerleri verilmiştir. CNS alaşımının sertlik değeri ~134 HV<sub>1</sub> seviyesindedir. CNS-Al ve CNS-Mg alaşımlarının sertlik değerleri ise sırasıyla ~154 HV<sub>1</sub> ve 185 HV<sub>1</sub>'dir. Bakır matriksi içerisinde modifiye elementlerinin çözünmesi ve katı ergiyik sertleşmesinin sağlanmasına, modifiye elementlerinin katkısı ile ikincil faz miktarının artmasına ve hem ikincil dendrit kolları ara mesafesinin hem de nihai tane boyutunun indirgenmesine bağlı olarak sertlik değişimi kaçınılmazdır.



Şekil 4.15. Döküm alaşımlarının sertlik değerleri

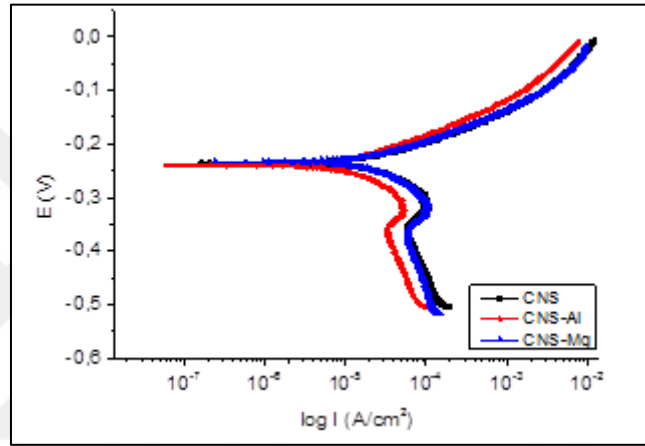
#### 4.2. Elektrokimyasal Korozyon Test Verilerinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de ağırlıkça % 3,5 NaCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında yapılan elektrokimyasal testler sonrası döküm alaşımları için elde edilen Tafel eğrileri verilmiştir. Çözeltiler içerisinde yapılan Tafel ölçümlerine ait elektrokimyasal parametreler ise Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de listelenmiştir. Tuzlu su ortamında yapılan elektrokimyasal test verileri dikkate alınacak olunursa; CNS alaşımı için elde edilen  $i_{kor}$  değeri 31,40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  seviyesinde iken, CNS-Al ve CNS-Mg alaşımları için  $i_{kor}$  değerleri sırası ile 22,50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ve 21,90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  olarak belirlenmiştir. Görüleceği üzere, modifiye element katkısı ile Corson alaşımlarının  $i_{kor}$  değerlerinde belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Öte yandan testler sonucunda korozyon hız değerleri dikkate alındığında; CNS alaşımı için bu hız değeri 18,28 mpy seviyesindedir. Alüminyum katkısı ile bu hız değeri 13,36 mpy değerine ve magnezyum katkısı ile de 12,73 mpy seviyesine indirgenmiştir. Bu ise alaşımlama ile birlikte Corson alaşımının tuzlu su ortamında korozyon direncinin arttığına işaret etmektedir.

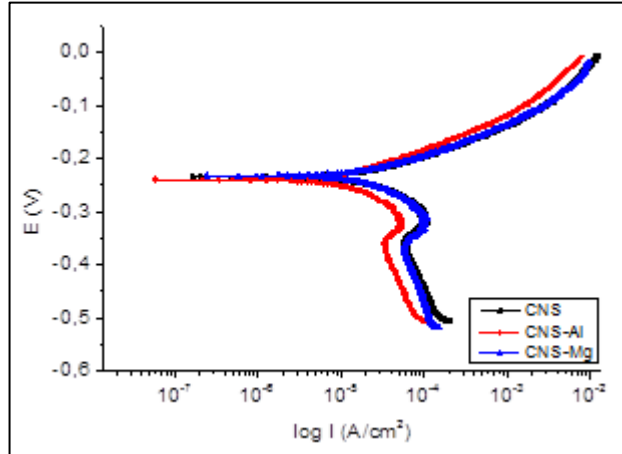
Alüminyum ve magnezyum katkısı ile döküm alaşımlarının korozyon direncindeki artış eğilimi asidik ortamda yapılan testlerde de ortaya çıkmıştır. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamında yapılan elektrokimyasal test verileri dikkate alınacak olunursa; CNS alaşımı için elde edilen  $i_{kor}$  değeri 35,80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  seviyesinde iken, CNS-Al ve CNS-Mg alaşımları için  $i_{kor}$  değerleri sırası ile 35,10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ve 22,80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  olarak belirlenmiştir. Testler sonrası elde edilen korozyon hızları dikkate alınırca; CNS

alaşımı için korozyon hız değeri 20,77 mpy olarak hesaplanmıştır. CNS-Al alaşımı için bu hız değeri 20,41 mpy ve CNS-Mg alaşımı için 13,28 mpy seviyesindedir. Tuzlu su ortamında yapılan testlere kıyasla asidik ortamda yapılan testler beklenildiği üzere alaşımların daha yüksek  $i_{kor}$  ve korozyon hız değerlerine sahip olabileceğini de göstermiştir.

Bilindiği üzere, asit çözeltisi içinde metalik malzemelerin korozyonu öncelikle hidrojen indirgenmesi ile meydana gelmektedir. Hidrojen iyonlarının kaynağı asitler olduğu için, asitler içindeki korozyon genel olarak hızlıdır [54].



Şekil 4.16. Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.17. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

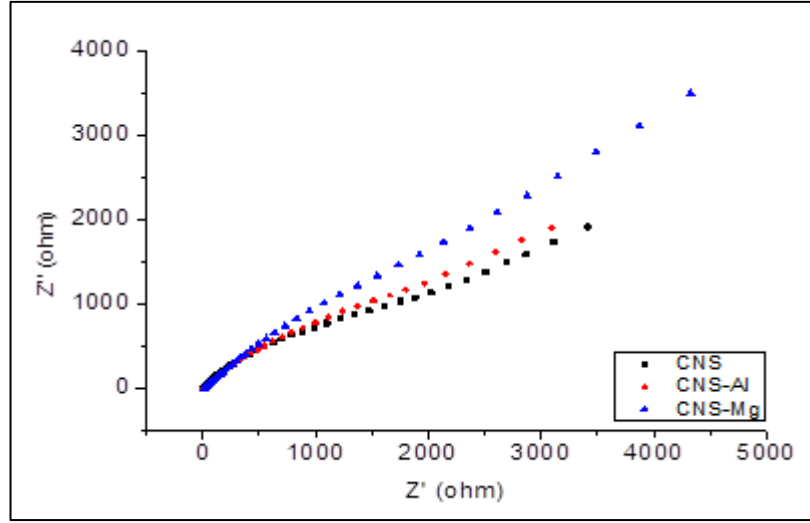
Tablo 4.1. Alaşımalar için ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Alaşım	$E_{kor}$ (mV)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	CaBeta (mV)	AnBeta (mV)	CoRate (mpy)
CNS	-235	31,40	116,00	68,30	18,27
CNS-Al	-240	22,50	166,40	88,30	13,36
CNS-Mg	-234	21,90	85,20	46,30	12,73

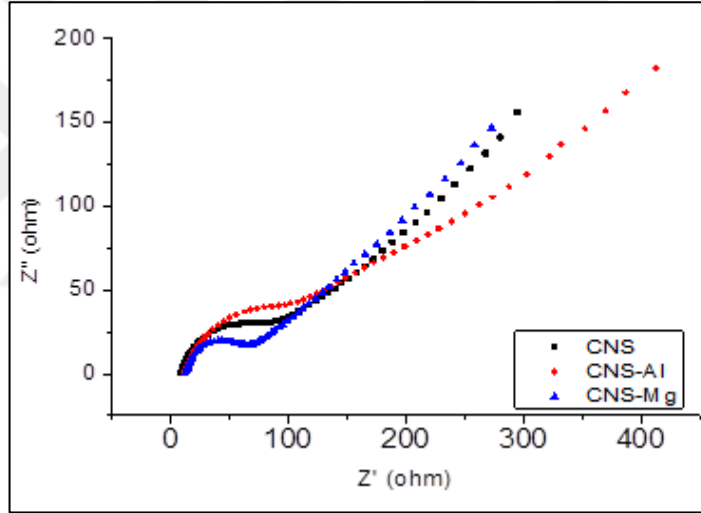
Tablo 4.2. Alaşımalar için 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözelti ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Alaşım	$E_{kor}$ (mV)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	CaBeta (mV)	AnBeta (mV)	CoRate (mpy)
CNS	-8,210	35,80	102,8	57,40	20,77
CNS-Al	-8,453	35,10	$596,4 \times 10^{-3}$	$33,90 \times 10^{-3}$	20,41
CNS-Mg	-7,830	22,80	$722,7 \times 10^{-3}$	$32,10 \times 10^{-3}$	13,28

Döküm alaşımları için ağırlıkça % 3,5 NaCl ve 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözelti ortamlarına maruz bırakıldıkları andan itibaren 1 saatlik daldırma süresi sonrası AC empedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Bilindiği üzere, Nyquist diyagramındaki reel eksenin yüksek frekanslardaki kesişimi elektrolit direnci, düşük frekanslardaki kesişimi ise yük transfer direnci olarak yorumlanır. Bakır yüzeyinde bakır oksit (özellikle  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) esaslı bileşenlerin oluşumu alaşımın korozif ortamlara karşın korunmasında önemli bir rolü vardır [59]. Yüksek frekans bölgesindeki elementler korozyon prosesinin başlangıç adımı olan  $\text{Cu}_2\text{O}$  filminin oluşumu ve hidrojen iyonlarının difüzyonu ile ilgilidir. Düşük frekans bölgesindeki elementler ise korozyon prosesinin ikinci adımı olan  $\text{Cu}_2\text{O}$  filminin çözünmesi ile ilişkilidir [60]. Öte yandan, klorür içeren çözeltilerde anodik çözünmenin ilk adımı çoğunlukla  $\text{CuCl}_2^-$  oluşumu ile ilgilidir. Bunun dışında anodik polarizasyon sırasında, ince bir  $\text{CuCl}$  tabakası ile yoğun bir çözünmüş  $\text{CuCl}_2^-$  tabakası arasında her zaman bir denge olduğu da bulunmuştur [61]. Esasen  $\text{CuCl}$  yapısı, bakır/alaşım yüzeyini koruyamayan ve ortam içerisinde süreçle çözünebilen bir yapıdır. Bu yapı aynı zamanda  $\text{Cu}$  (I) bakır klorür kompleksine dönüşerek, ortam içerisinde çözünmeyen ve daha çok adsorbe edilen bir yapı olarak bulunur [62].



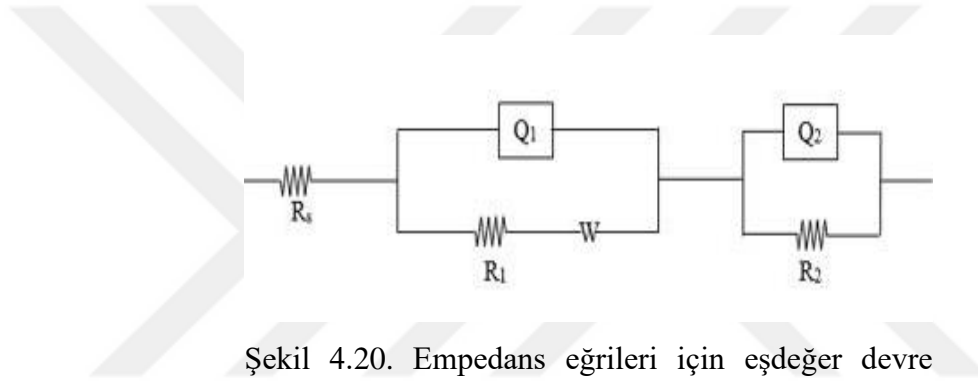
Şekil 4.18. Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait Nyquist eğrileri



Şekil 4.19. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamında döküm alaşımlarına ait Nyquist eğrileri

Döküm alaşımların Nyquist eğrilerini fit etmek için Şekil 4.20’de verilen eşdeğer devre modeli kullanılmıştır. Bu devre modelinde  $R_s$ : çözelti direncini,  $n$ : elektrokimyasal tepkimede elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısını ( $0 < n < 1$ ),  $Q$ : sabit faz elementini,  $R_1$ : metalin yük transfer direncini ve  $R_2$ : pasif tabaka ( $Cu_2O$ ) direncini ifade etmektedir. Sistemin polarizasyon direnci  $R_p = R_1 + R_2$  ile hesaplanır [63-65]. Alaşımların NaCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamlarında elde edilen Nyquist eğrilerinin eşdeğer devreye fit edilmesiyle elde edilen elektrokimyasal empedans parametreleri sırasıyla Tablo 4.3 ve 4.4’te verilmiştir. Döküm alaşımlarının ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki testleri sonucunda belirlenen  $R_p$  değerleri dikkate

alındığında; CNS alaşımı için bu değer 2451,91  $\Omega$  seviyesinde iken, alüminyum ve magnezyum ile alaşımlama sonrasında sırası ile 2614,52  $\Omega$  ve 3389,33  $\Omega$  değerine yükselmiştir. Görüleceği üzere, alaşımlama ile birlikte daha yüksek korozyon direnç değerlerine ulaşılmıştır. Benzer direnç ölçümleri 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki testler sonrasında belirlenmiştir. CNS alaşımı için bu değer 212,49  $\Omega$  seviyesinde iken, CNS-Al ve CNS-Mg alaşımları için korozyon dirençleri sırası ile 315,97  $\Omega$  ve 309,17  $\Omega$  olarak belirlenmiştir. Alaşımlama ile birlikte bakır matrisi içerisinde katot olarak davranan ikincil fazların (nikel silisitlerin) artırılması, anodik çözünmelerin gerçekleşebileceği bakır matris hacminin azaltılmasına ve böylece alaşımların korozyon direncinde önemli bir artışa neden olmuştur.



Şekil 4.20. Empedans eğrileri için eşdeğer devre modeli [65]

Tablo 4.3. Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözelti ortamında test edilen alaşımlara ait elektrokimyasal empedans parametreleri

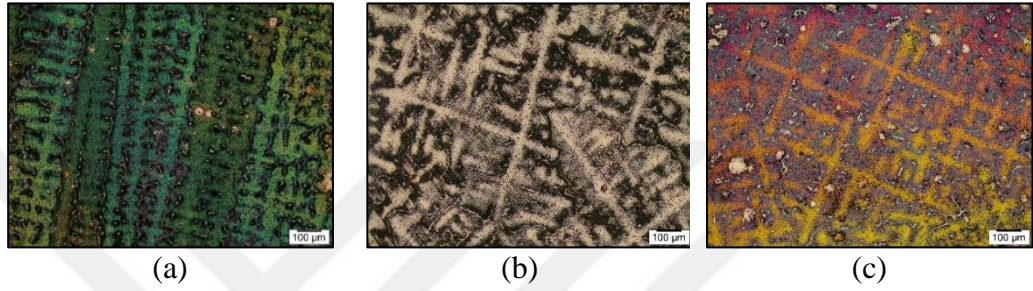
Alaşım	$R_s$ ( $\Omega$ )	$Q_1$ ( $Ss^{-n}$ )	n	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q_2$ ( $Ss^{-n}$ )	n	$R_2$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )
CNS	7,69	$3,59 \times 10^{-4}$	0,64	2408	$10,13 \times 10^{-4}$	0,80	43,91	2451,91
CNS-Al	8,04	$5,59 \times 10^{-4}$	0,64	2561	$8,02 \times 10^{-4}$	0,70	53,52	2614,52
CNS-Mg	11,17	$4,43 \times 10^{-4}$	0,65	3349	$3,14 \times 10^{-4}$	0,77	40,33	3389,33

Tablo 4.4. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamında test edilen alaşımlara ait elektrokimyasal empedans parametreleri

Alaşım	$R_s$ ( $\Omega$ )	$Q_1$ ( $Ss^{-n}$ )	n	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q_2$ ( $Ss^{-n}$ )	n	$R_2$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )
CNS	8,13	$41,47 \times 10^{-4}$	0,53	153,9	$2,044 \times 10^{-4}$	0,77	58,59	212,49
CNS-Al	11,46	$26,77 \times 10^{-4}$	0,52	253,0	$1,571 \times 10^{-4}$	0,80	62,97	315,97
CNS-Mg	12,09	$68,25 \times 10^{-4}$	0,43	268,4	$68,28 \times 10^{-4}$	0,83	40,77	309,17

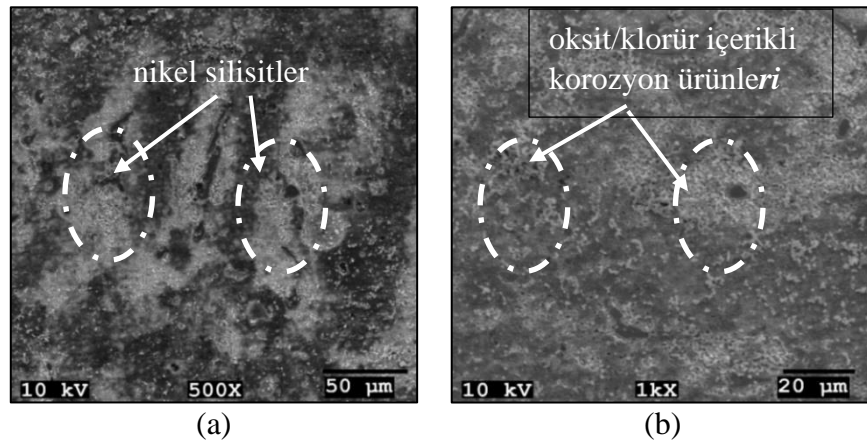
### 4.3. Daldırma Testleri Sonrası Yüzey Karakterizasyonu

Şekil 4.21’de ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri verilmiştir. Tuzlu su içerisinde geçen bu süre zarfında alaşım matrislerinin genel katılaşma yapısı belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Yüzeyde var olan oksitlerin de bir fonksiyonu olarak değişken kontrastlar oluşmuş ve metalurjik olarak değerlendirildiğinde ise tipik dendritler gözlenmiştir.



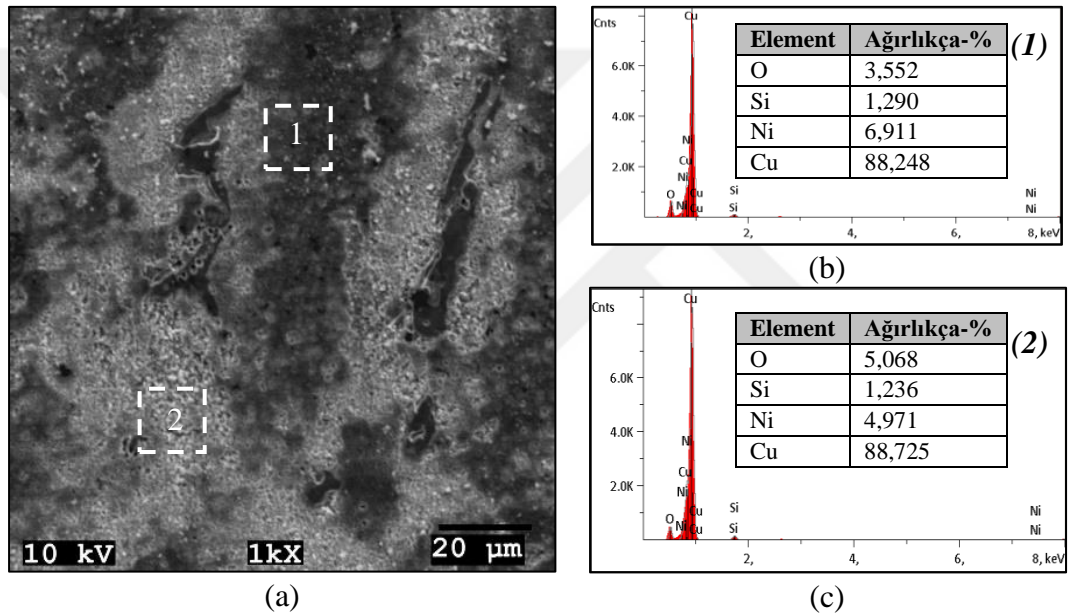
Şekil 4. 21. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al ve (c) CNS-Mg

Şekil 4.22’de tuzlu su ile 24 saat etkileşim göstermiş CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.22a’dan da görüleceği üzere, çoğunlukla  $\alpha$ -Cu matrisi içerisinde oldukça ince çukurcuk benzeri yenim (çözünme) bölgeleri yer almaktadır. Aynı zamanda matris-nikel silisit arayüzeylerinde de kısmen çözünmeler gözlenmiştir. Alaşım yüzeyinde disperse halde bulunan oksit/klorür içeren korozyon ürünleri de tespit edilmiştir (Şekil 4.22b).



Şekil 4.22. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri

CNS alaşımının 24 saatlik tuzlu su ile etkileşimi sonrası yzeyine ait bir SEM g3r3nt3s3 Şekil 4.23a'da verilmiş olup, g3rsel 3zerinde farklı kontrastlara sahip b3lgeler (1 ve 2) işaretlenmiş ve EDS analizleri yapılmıştır. EDS datası yzeyde bakır oksit esaslı bir yapının var olduğuna işaret etmektedir. Daha d3ř3k oksijen i3eriğine karşılık y3ksek bakır i3eriğinden dolayı “1” b3lgesi koruyuculuk etkisi sunabilen ve kısmen 33z3nm3ř bir bakır oksit yapısıdır (Şekil 4.23b). Matriksine g3re daha aydınlık kontrastlı b3lgede (2) nispeten daha y3ksek oksijen i3eriği (~ ağ.-% 5) tespit edilmiş olup, bu b3lgede olduk3a ince mikro yenim b3lgeleri yer almaktadır (Şekil 4.23a ve c).

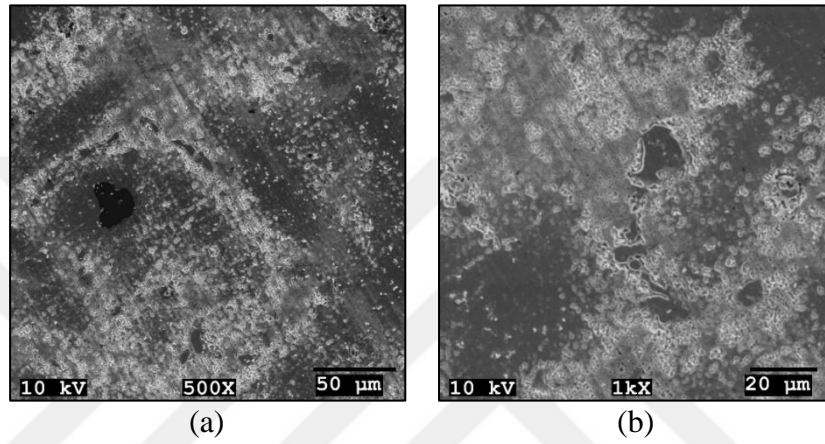


Şekil 4.23. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim g3steren CNS alaşımının yzeyine ait bir SEM g3r3nt3s3 (a) ve g3r3nt3 3zerinde işaretlenmiş b3lgelere ait EDS datası (b ve c)

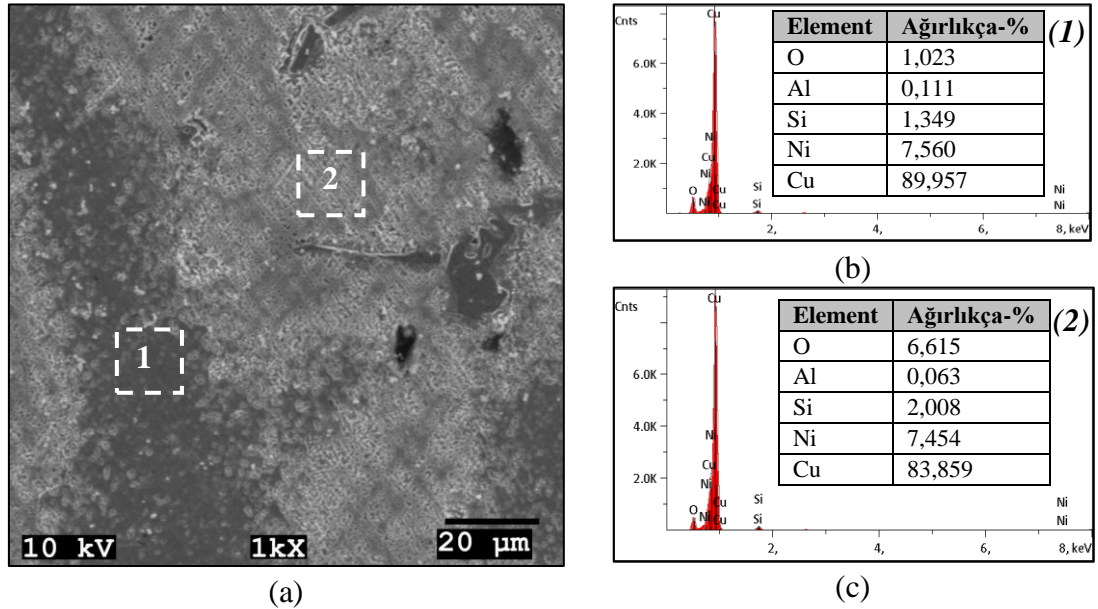
Şekil 4.24'te tuzlu su ile 24 saat etkileşim g3stermiş CNS-Al alaşımının yzeyine ait SEM g3r3nt3leri verilmiştir. CNS alaşımına kıyasla bu alaşım yzeyinde koyu kontrastlı bakır oksit film yapısı daha geniş alanlara yayılmıştır. Yzeyde ince bir film yapısı g3zlenmiş olup, 3ukurcuk benzeri yenim b3lgeleri 3oğunlukla  $\alpha$ -Cu matriksi i3erisinde g3zlenmiştir. Şekil 4.25'te verilen SEM g3r3nt3s3nde işaretlenen ve matriksine g3re daha koyu kontrastlı g3zlenen (1) b3lgesi alaşım yzeyinde geniş bir alana yayılmış ve daha d3ř3k oksijen i3eriğine (~ ağ.-% 1) sahip bir oksit filmidir (Şekil 4.25b). 3te yandan daha y3ksek seviyede oksijen i3eren b3lgede (2) CNS alaşımına kıyasla daha sığ yenim b3lgeleri g3zlenmiştir (Şekil 4.25a ve c). Bu b3lgede



analiz edilen diğer bölgelere göre daha yüksek Ni:Si oranının olması alüminyum katkısı ile  $\alpha$ -Cu matriksinde daha çok ikincil fazın oluşumuna atfedilebilir. Bu durumda  $\alpha$ -Cu matriksinde daha katodik davranabilen ince dağılımlı silisitlerin olması korozyon direncinin artmasına neden olabilmektedir. Öte yandan her ne kadar alüminyum bu alaşım için bir modifiye element olarak EDS datasında yer alsa da oksijene olan afinitesinden dolayı yüzeyde bir miktar koruyucu etki sunabilen  $Al_2O_3$  yapısının oluşumuna da katkı verebilmektedir.

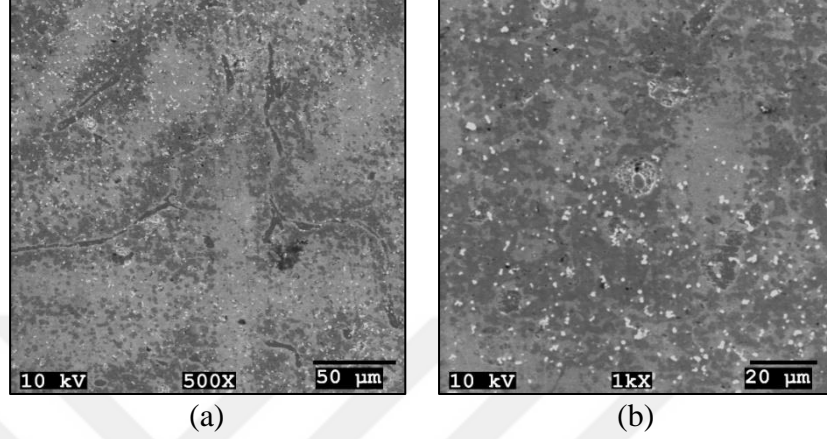


Şekil 4.24. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.25. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c)

Şekil 4.26’da tuzlu su ile 24 saat etkileşim göstermiş CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM incelemeleri bu alaşımının korozyona uğramış yüzeyinde CNS ve CNS-Al alaşımlarına kıyasla yüksek seviyede bir yenimin var olmadığını göstermiştir.

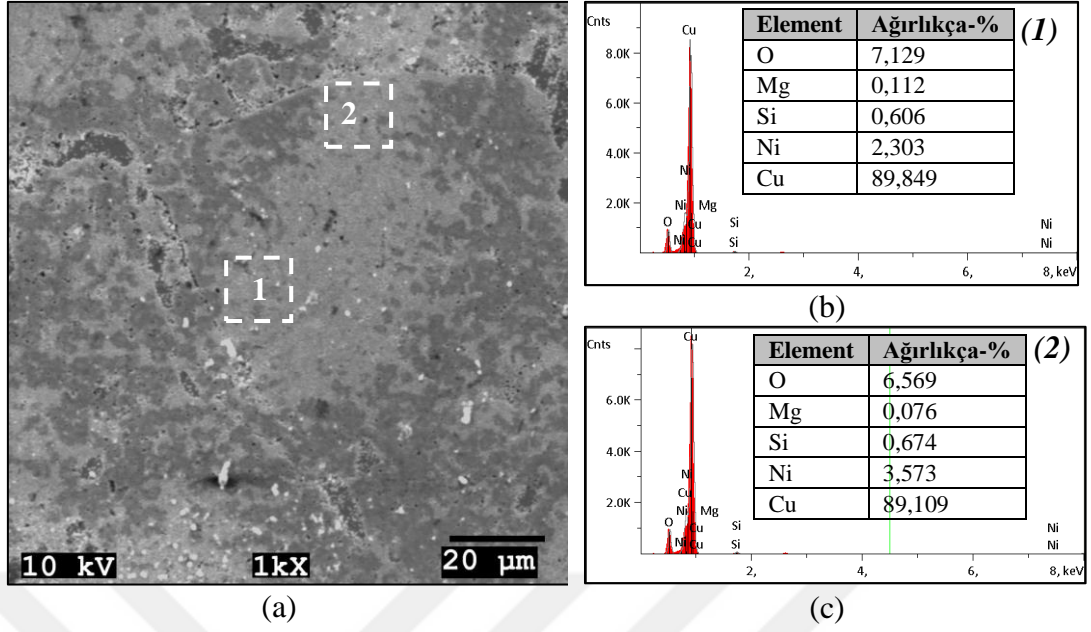


Şekil 4.26. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri

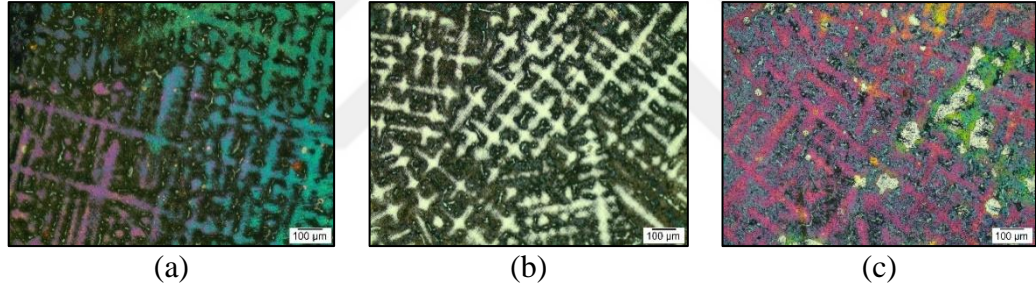
Şekil 4.27a’da verilen SEM görüntüsü CNS-Mg alaşım yüzeyinde oldukça sık yenim bölgelerinin varlığını göstermekte olup, görsel üzerinde işaretlenen bölgelere ait EDS datası yenim bölgelerinde her ne kadar yüksek oksijen içeriğine (~ ağı.% 6,5) işaret etse de, alaşım yüzeyinde yüksek bakır içeriğinde (~ ağı.% 89) koruyucu bir bakır oksit film yapısının var olduğunu göstermiştir (Şekil 4.27b ve c). Etkileşim süresinde çoğunlukla bu film yapısı üzerinde yenim bölgeleri oluşmuştur.

Şekil 4.28’de ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri verilmiştir. IM görüntüleri tuzlu su içerisinde etkileşim sonrası alaşımların tipik katılaşma yapısında bulunan birincil ve ikincil dendrit kollarının açığa çıkmasına neden olmuştur. Çözelti içerisinde yer alan klor iyonları artan etkileşim süresine de bağlı olarak yüzeyde daha belirgin bir korozyonun gerçekleşmesine neden olmuştur.

Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.29’da verilmiştir. Uzun süreli çözelti içerisinde etkileşimin bir sonucu olarak  $\alpha$ -Cu matriksinde ve özellikle tane sınırları boyunca anodik çözümler artmıştır.



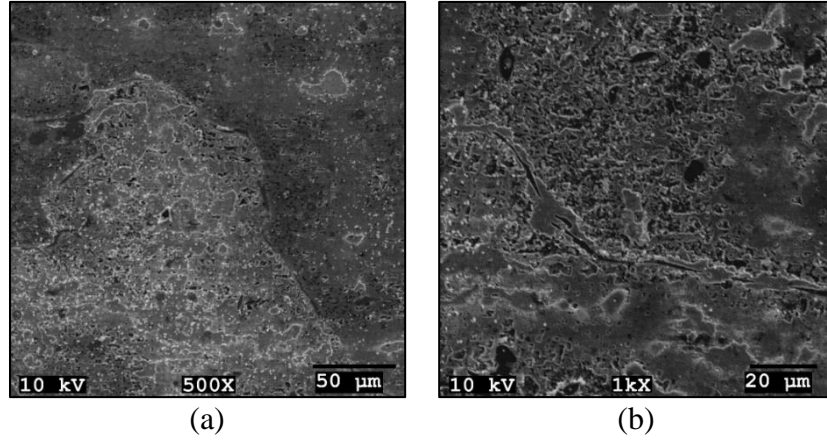
Şekil 4.27. Tuzlu su ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c)



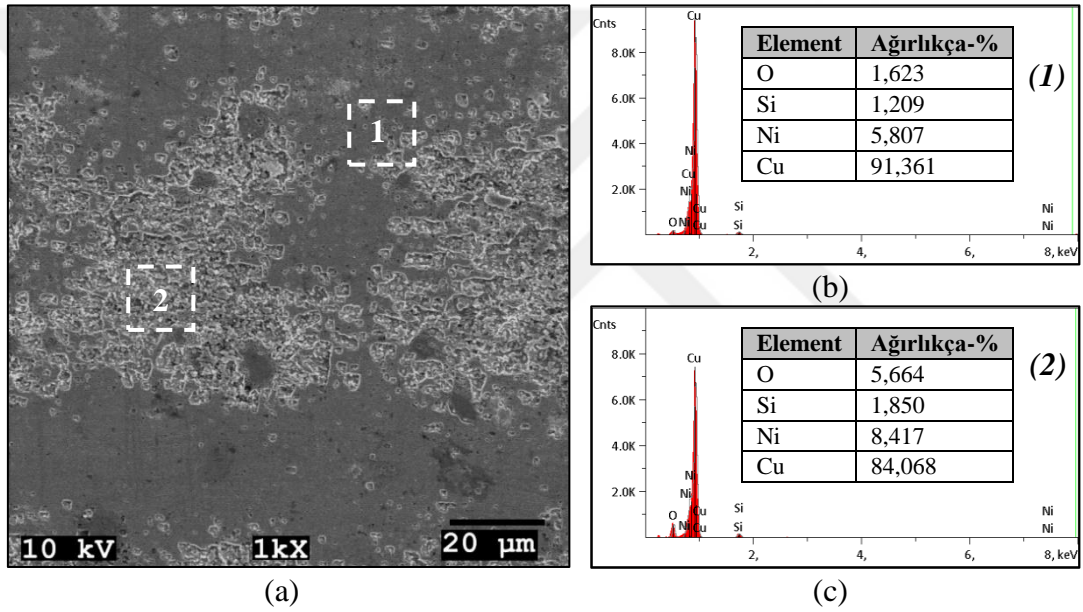
Şekil 4.28. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg

Şekil 4.30a'da tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü verilmiştir. İlk 24 saatlik etkileşime kıyasla malzeme yüzeyinde daha yoğun yenim bölgeleri gözlenmiştir. Çözelti içerisinde var olan klor iyonlarının malzeme yüzeyine olan saldırgan etkisine bağlı olarak bu tür yenim bölgelerinin artması kaçınılmazdır.

CNS alaşımının yüzeyinde bulunan iki farklı bölgeye ait EDS datası, yüzeyde yüksek bakır (~ ağı.% 91) ve düşük oksijen (~ ağı.% 1,6) içeriğinde bir koruyucu film yapısının (1 bölgesi) olması halinde yenimin düşük bakır (~ ağı.% 84) ve yüksek oksijen (~ ağı.% 5,6) içeren bölgeye (2) göre nispeten daha düşük seviyede olduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.30b ve c).



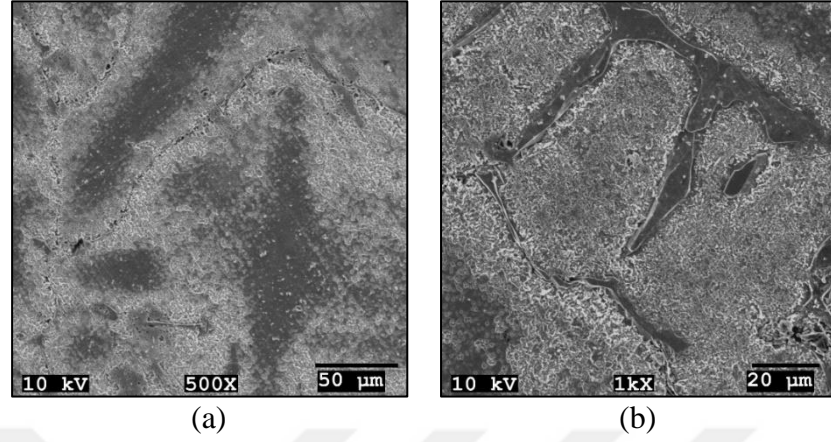
Şekil 4.29. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri



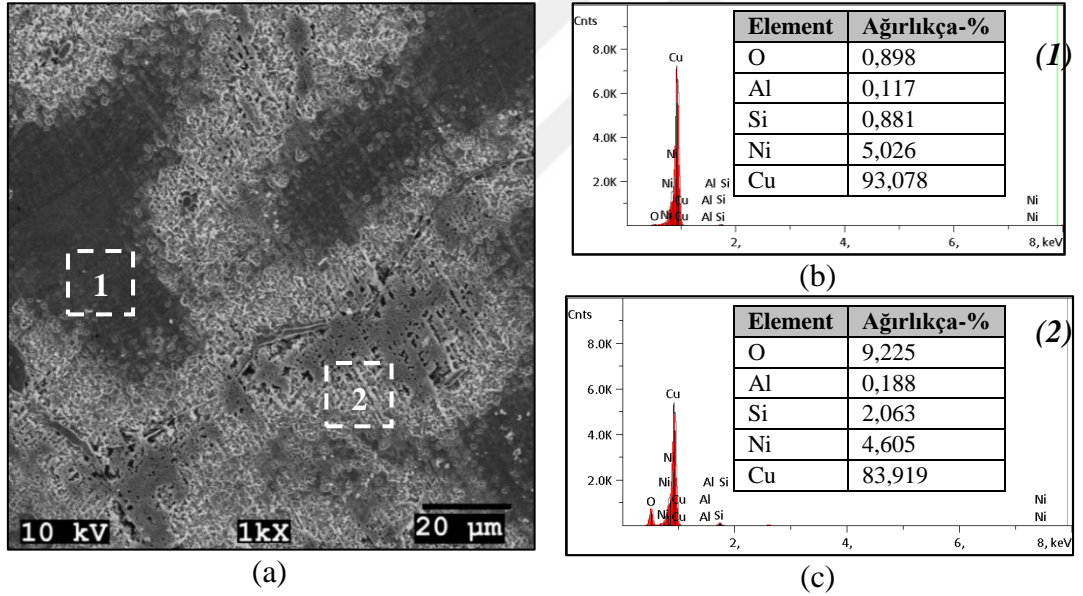
Şekil 4.30. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c)

Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının korozyona uğramış yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.31’de verilmiştir. Yüzeydeki yenim bölgeleri CNS alaşımına kıyasla daha düşük orada olup, artan etkileşim süresine de bağlı olarak anodik çözünmeler çoğunlukla tane sınırları ve bu sınırlar üzerinde bulunan kaba çöktüler boyunca gerçekleşmiştir. Yüzeyde geniş alanlara yayılmış yüksek bakır ve düşük oksijen içerikli bakır oksit film yapısı alaşımın korozyona uğramasında geciktirici bir etki sunabilmektedir (Şekil 4.32a ve b). Klor iyonlarının  $\alpha$ -Cu matrisine saldırgan etkisi CNS alaşım yüzeyinde bulunan yenim bölgelerinde oldukça geniş ve derin çukurcukların oluşmasına katkı verse de, CNS-Al

alaşımında 72 saatlik etkileşime rağmen düşük bakır (~ ağı.% 84) ve yüksek oksijen (~ ağı.% 9) içerikli bölgede (2) benzer yenimler gözlenmemiştir (Şekil 4.32c).



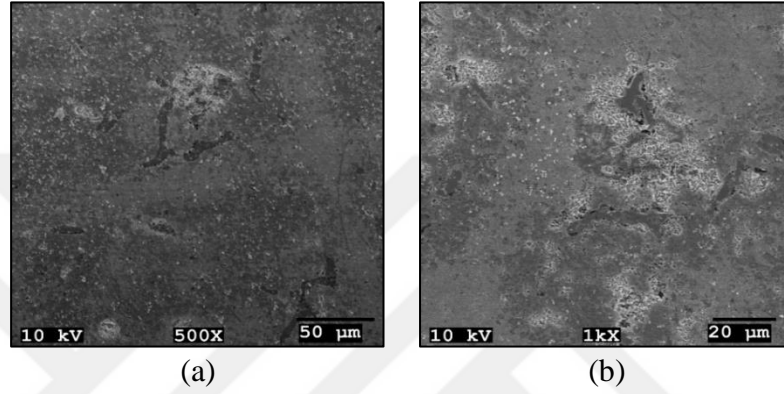
Şekil 4.31. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri



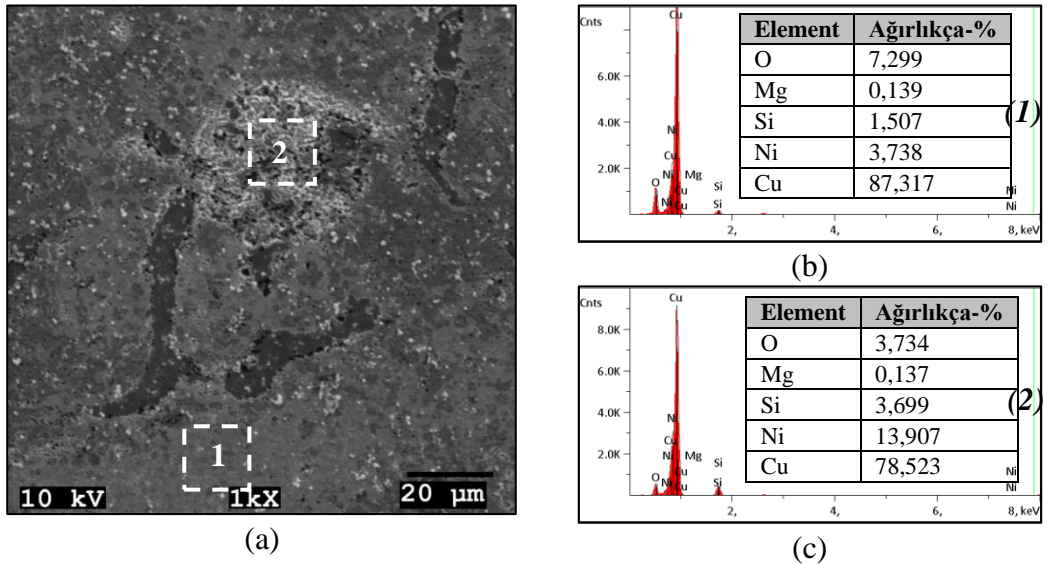
Şekil 4.32. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c)

4.33'te tuzlu su ile 72 saat etkileşim göstermiş CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM incelemeleri CNS-Mg alaşımının yüzeyinde önemli bir korozyon nedenli yenim bölgesinin 72 saatlik etkileşim sürecine rağmen oluşmadığını göstermiştir. Hem CNS hem de CNS-Al alaşımının yüzey bozunumuna benzer bir şekilde çoğunlukla tane sınırları boyunca anodik çözünmenin açığa çıktığı gözlenmiştir.  $\alpha$ -Cu matrisi içerisinde oldukça yoğun ve ince  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si içeren yörelerde

sığ bir yenim gözlenmiştir. Şekil 4.34a’da verilen SEM görüntüsü CNS-Mg alaşım yüzeyinde oldukça dar bir bölgede yenimin varlığına işaret etmektedir. Yüzey üzerine yapılan EDS analizleri de diğer alaşımlarda tespit edilen bulgulara benzerlik göstermekte olup, yüksek bakır içerikli matriksin korozyona karşı dirençli olduğunu ancak özellikle sınırlar ve kaba silisitler etrafında düşük bakır ve yüksek oksijen içeriğinden dolayı daha çok yenim bölgelerinin var olduğunu göstermiştir (Şekil 4.34b ve c).



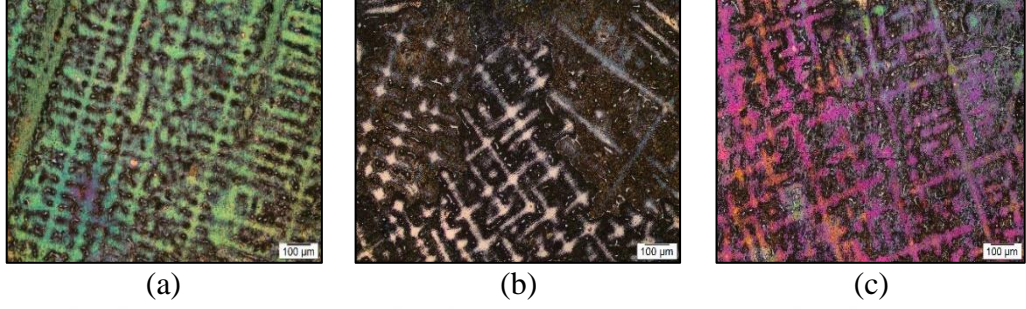
Şekil 4.33. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.34. Tuzlu su ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait bir SEM görüntüsü (a) ve görüntü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (b ve c)

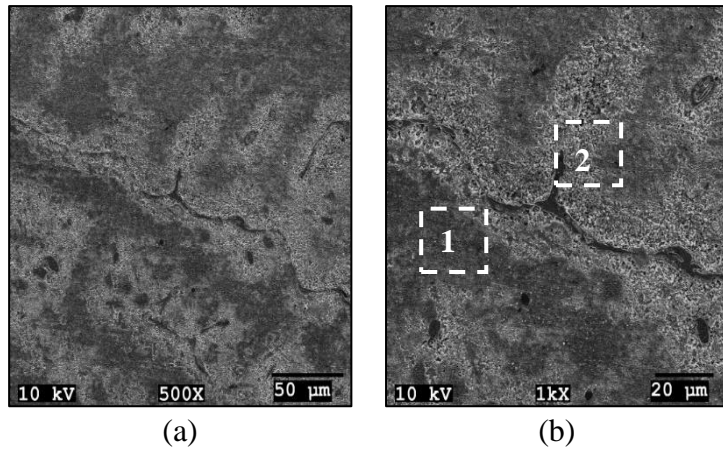
Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri Şekil 4.35’te verilmiştir. Çözeltisi içerisinde

yer alan klor iyonları artan etkileşim süresine de bağlı olarak matriks içerisinde bulunan birçok arayüzey başta olmak üzere çoklu anodik çözünmelerin gerçekleşmesine olanak vermiştir. Anodik çözünmeler segregasyonların yoğun olduğu interdendritik bölgelerde yoğunur.

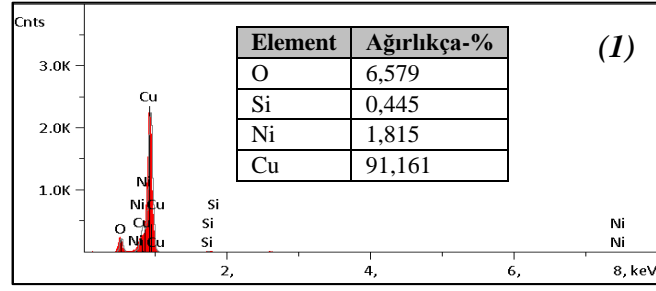


Şekil 4.35. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg

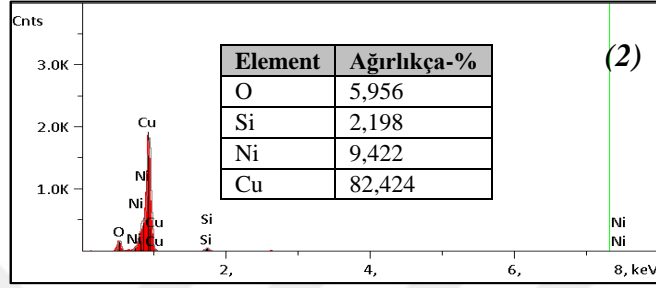
Şekil 4.36’da tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Yapılan tüm testler içerisinde en uzun süreli etkileşim olduğundan alaşım yüzeyinde önemli bir kimyasal bozunum gerçekleşmiştir. Matriksin birçok bölgesinde derin ve geniş çukurcuk oluşumları korozyonun yüzeyde makro boyutta gerçekleştiğini ve ilerlediğini de göstermektedir. Yüzeyde yapılan EDS analizleri özellikle matriks içerisinde önemli bir yenimin gerçekleştiğini ve bu bölgelerde düşük bakır ve yüksek oksijen içeriğinin olduğunu göstermiştir (Şekil 4.36 ve Şekil 4.37).



Şekil 4.36. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri



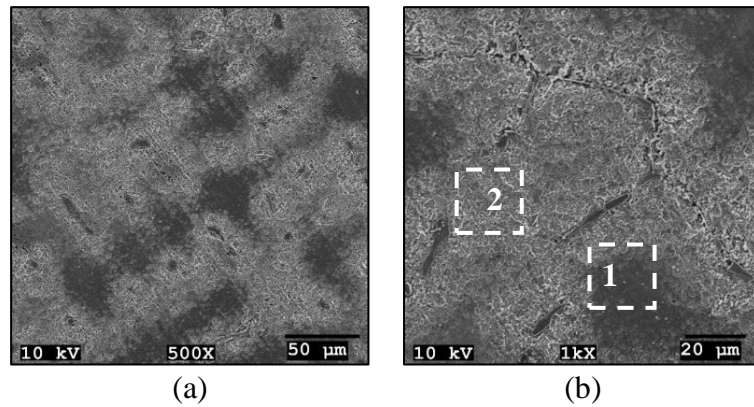
(a)



(b)

Şekil 4.37. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS alaşımının Şekil 4.36b’de verilen görüntüsü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (a ve b)

120 saatlik tuzlu ortamında etkileşim içerisinde bulunan CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.38’de verilmiştir. Matriks içerisinde tane sınırları başta olmak üzere çoklu yenim bölgeleri bulunsa da, EDS analizleri CNS alaşımına kıyasla koruyuculuk sağlayan yüksek bakır içerikli CuO tabakasının yüzeyde olması ve  $\alpha$ -Cu matriksi içerisinde yer alan ince nikel silisitlerin korozyonun yavaşlamasına katkı verebildiğini göstermiştir (Şekil 4.39).

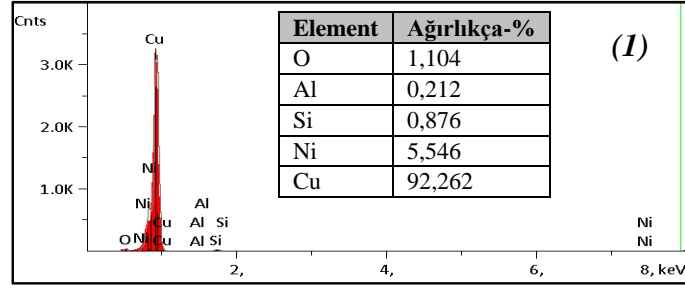


(a)

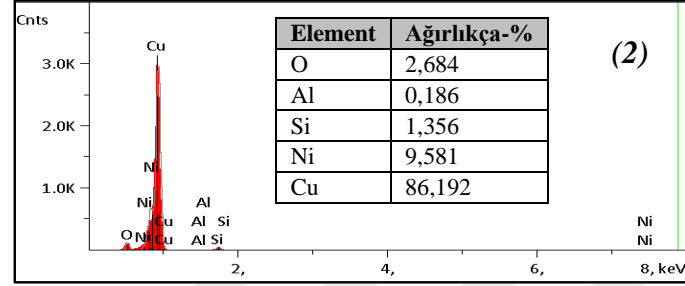
(b)

Şekil 4.38. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri





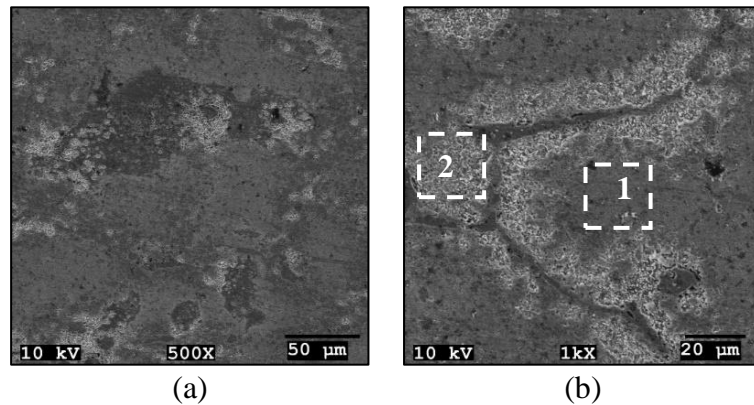
(a)



(b)

Şekil 4.39. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Al alaşımının Şekil 4.38b’de verilen görüntüsü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (a ve b)

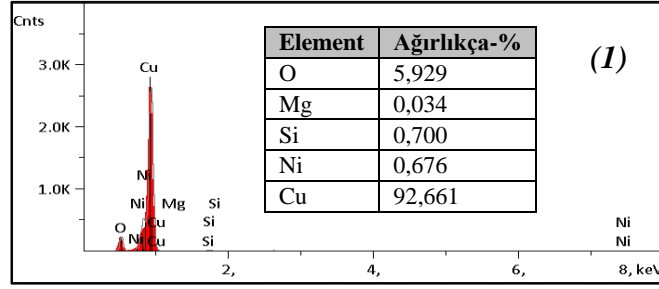
CNS-Mg alaşımının 120 saatlik tuzlu ortamında etkileşimi sonrası yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.40’da verilmiştir. Bu süreçte diğer alaşımların davranışına benzer olarak tane sınırları ve bu sınırlar üzerinde bulunan kaba çökelti arayüzeyleri başta olmak üzere  $\alpha$ -Cu matrisi içerisinde yenim bölgeleri gözlenmiştir. Yüzeyde yüksek bakır içerikli CuO tabakasının var olduğu bölgelerde ise korozyon nispeten daha düşük oksijen içeriğinde reaksiyonun gerçekleşmesine olanak vermiştir (Şekil 4.41).



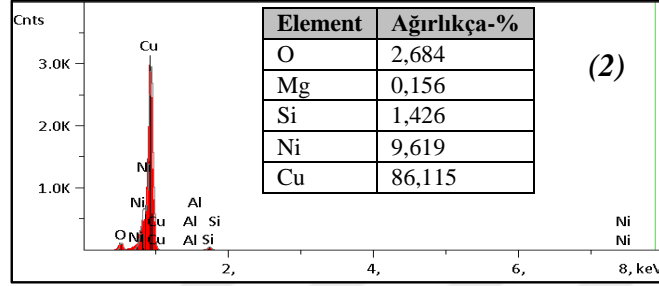
(a)

(b)

Şekil 4.40. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının yüzeyine ait SEM görüntüleri



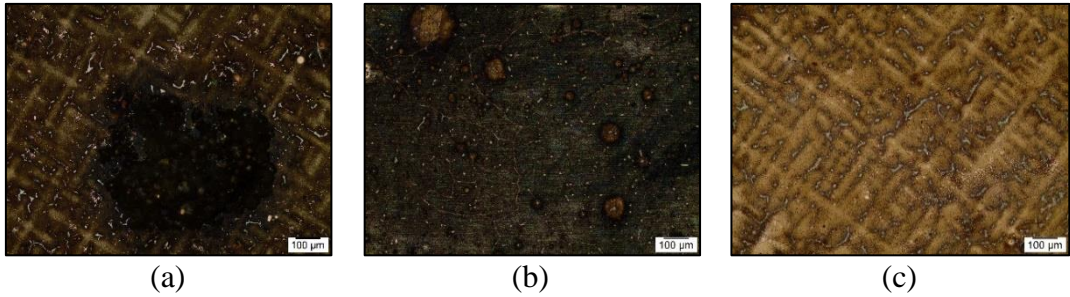
(a)



(b)

Şekil 4.41. Tuzlu su ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren CNS-Mg alaşımının Şekil 4.40b’de verilen görüntüsü üzerinde işaretlenmiş bölgelere ait EDS datası (a ve b)

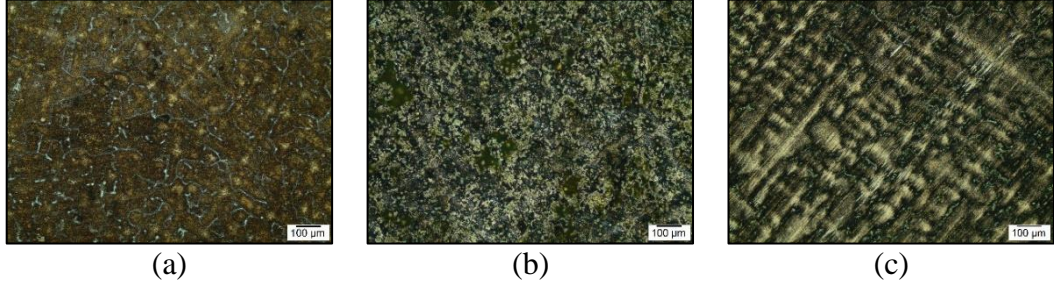
Alaşımın 24, 72 ve 120 saatlik 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamında etkileşimi sonrası yüzeylerine ait IM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.42, Şekil 4.43ve Şekil 4.44’de verilmiştir. Asit ile etkileşim alaşım yüzeylerinde hızlı bir anodik çözünme sürecini başlatmıştır.



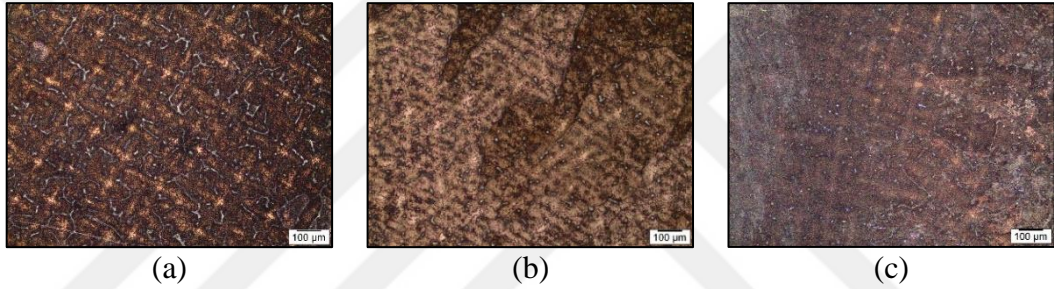
Şekil 4.42. Asit ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg

Mikroskobik çalışmalar yüzeylerde özellikle yoğun bir korozyon ürününün oluştuğuna ve öncül yenim bölgelerinin interdendritik bölgeler ve tane sınırları olduğunu göstermiştir. Zamana bağlı yüzeydeki bozunumlar dikkate alındığında, tüm alaşımlar içerisinde CNS-Mg alaşımının asidik ortama karşın yüksek bir direnç gösterdiği söylenebilir. Hem CNS hem de CNS-Al alaşımında 24 ve 72 saatlik etkileşim sonrası

katılaşma yapısı önemli ölçüde kaybolmuşken, 120 saatlik etkileşime rağmen CNS-Mg alaşımının katılaşma yapısında bulunan dendritler gözlenebilmektedir (Şekil 4.42-Şekil 4.44).



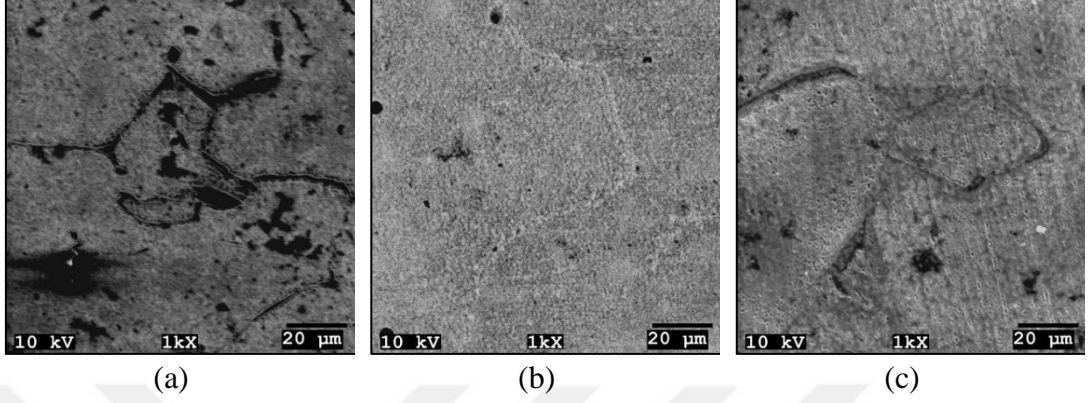
Şekil 4.43. Asit ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg



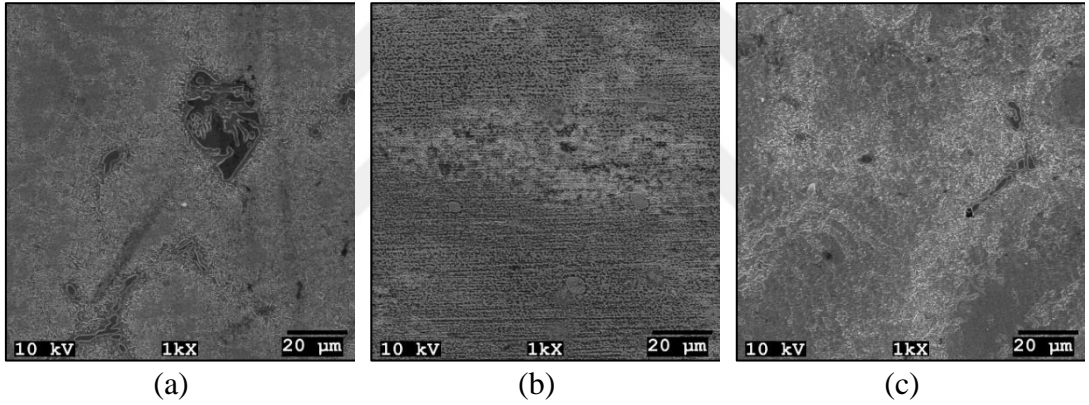
Şekil 4.44. Asit ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait IM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg

Şekil 4.45-4.47’de asit ortamında değişken sürelerde etkileşime maruz kalan alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. İlk 24 saatlik etkileşim sonrası asit ile olan etkileşim CNS alaşımında hem matriks içerisinde hem de sınırlar boyunca anodik çözünmelerin gerçekleştiğini göstermektedir. Hem alüminyum hem de magnezyum ile alaşımlama ile birlikte matriks içerisinde metalurjik olarak daha çok ikincil faz (silisitler) oluşumu sağlansa da, CNS-Al ve CNS-Mg alaşımlarında katodik davranış sergileyen silisitler nedeni ile matriks içerisindeki yenimler CNS alaşımına kıyasla nispeten daha düşük seviyededir (Şekil 4.45). Asit ortamında alaşımların 72 saatlik etkileşimi özellikle CNS alaşımında matriks içerisindeki bileşenleri açığa çıkartabilecek bir etkileşim sağlayıp, ilk 24 saatlik etkileşime kıyasla daha etkin bir anodik çözünmenin oluşmasına neden olmuştur. Bu süreç zarfında bakır matriks içerisindeki mikro yenim bölgeleri CNS-Al ve CNS-Mg alaşımlarında da gözlenmiş olsa da, çözünmeler çoğunlukla ince dağılımlı çökelti etrafında yoğunlaşmaktadır (Şekil 4.46). En uzun süreli olan etkileşim sonrasında esasen her bir alaşım matriksinde

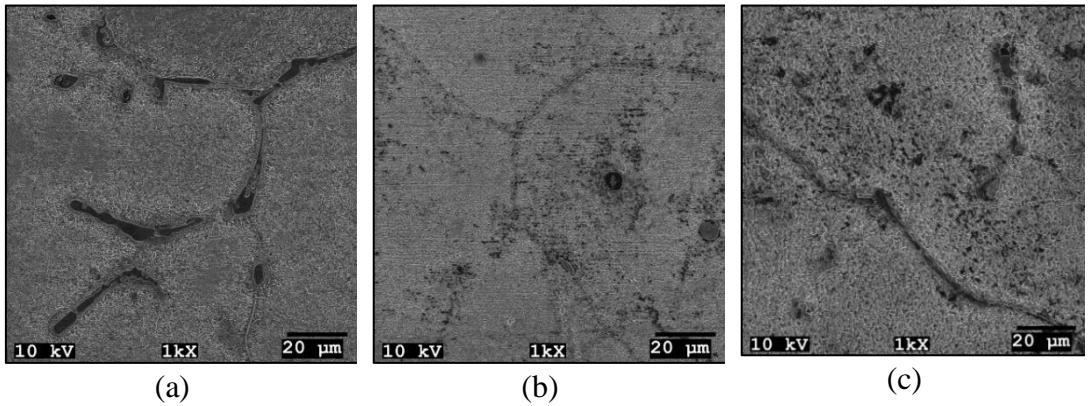
yer alan yüksek enerjili bölgelerin (tane sınırları, çökelti-matriks arayüzeyleri vb) anodik olarak çözüldüğünü ve korozyonun alaşım yüzeyinde oldukça etkin bir şekilde ilerlediği gözlenmiştir (Şekil 4.47).



Şekil 4.45. Asit ortamında 24 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg



Şekil 4.46. Asit ortamında 72 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg



Şekil 4.47. Asit ortamında 120 saat boyunca etkileşim gösteren alaşımların yüzeylerine ait SEM görüntüleri; (a) CNS, (b) CNS-Al, (c) CNS-Mg

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, ağırlıkça yüksek Ni:Si oranlarına sahip Cu-6,68Ni-1,67Si (CNS), Cu-6,22Ni-1,31Si-0,14Al (CNS-Al) ve Cu-6,29Ni-1,31Si-0,14Mg (CNS-Mg) Corson alaşımlarının döküm konumlarına ait mikroyapıları ve farklı çözeltilere (ağırlıkça % 3,5 NaCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) karşılık korozyon davranışı incelenmiştir.

Mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları, döküm konumunda alaşımların tipik dendritik katılaşma yapısına sahip olduğunu ve interdendritik bölgelerde ikincil fazların mevcut olduğunu göstermiştir. SEM-EDS analizleri, ikincil fazların sıvı fazdan doğrudan kristallenen tipik Ni<sub>3</sub>Si çökeltileri olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan alaşımlarda  $\alpha$ -Cu matriksi içerisinde katıdan çökeltme ile  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si çökeltilerinin de oluştuğu gözlenmiştir.

Aluminyum ve magnezyum katkısı ile alaşımların matriksinde ikincil fazların miktarı arttığı, dendritik yapının incelendiği, ikincil dendrit kolları ara mesafenin ve tane boyutunun modifiye element katkısı ile azaldığı gözlenmiştir. Aluminyum ve magnezyum gibi katı ergiyik oluşturuçuların modifiye alaşımların kompozisyonunda bulunması katı ergiyik sertleşmesine neden olmuştur. Bu durumda alaşımların sertliği katı ergiyik sertleşmesi, ince tane boyutu sertleşmesi ve dispersiyon sertleşmesinin de bir kombine etki ile artmıştır.

Alaşımların korozyon davranışı başlangıçta elektrokimyasal testler ile belirlenmiştir. Tuzlu su ortamında yapılan elektrokimyasal test verilerine göre CNS alaşımı için  $i_{kor}$  değeri 31,40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  seviyesinde iken, CNS-Al ve CNS-Mg alaşımları için  $i_{kor}$  değerleri sırası ile 22,50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ve 21,90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'dir. Modifiye element katkısı ile Corson alaşımlarının  $i_{kor}$  değerlerinde belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Aynı zamanda CNS alaşımı için korozyon hız değeri 18,28 mpy seviyesindedir. Aluminyum katkısı ile bu hız değeri 13,36 mpy değerine ve magnezyum katkısı ile de 12,73 mpy seviyesine indirgenmiştir. Bu ise alaşımlama ile birlikte Corson alaşımının tuzlu su ortamında korozyon direncinin arttığına işaret etmektedir. Asidik (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ortamda yapılan testler de aluminyum ve magnezyum katkısı ile döküm alaşımlarının

korozyon direncindeki artış eğilimini ortaya koymaktadır. CNS alaşımı için elde edilen  $i_{kor}$  değeri  $35,80 \mu A/cm^2$  seviyesinde iken, CNS-Al ve CNS-Mg alaşımları için  $i_{kor}$  değerleri sırası ile  $35,10 \mu A/cm^2$  ve  $22,80 \mu A/cm^2$ 'dir. CNS alaşımı için korozyon hız değeri 20,77 mpy olarak hesaplanmıştır. CNS-Al alaşımı için korozyon hız değeri 20,41 mpy ve CNS-Mg alaşımı için 13,28 mpy seviyesindedir. Tuzlu su ortamında yapılan testlere kıyasla asidik ortamda yapılan testler beklenildiği üzere alaşımların daha yüksek  $i_{kor}$  ve korozyon hız değerlerine sahip olabileceğini de göstermiştir.

Alaşımların çözeltiler içerisinde 24, 72 ve 120 saatlik etkileşimleri sonrası yüzey karakterizasyonları da yapılarak korozyon davranışları takip edilmiştir. Her iki ortamda da artan zamana bağlı olarak korozyonun ilerlediği gözlenmiş olsa da, modifiye edilmiş alaşımlarda yüzey bozunumu CNS alaşımına kıyasla daha az tahribatla gerçekleşmiştir. Katılama yapısında öncelikle tane sınırları boyunca anodik çözünmelerin gerçekleştiği ve ortam ile etkileşim sonrası doğrudan dendritik katılama yapısının ortaya çıktığı gözlenmiştir. Etkileşim ile yüzeyde bakır oksitlerin oluşması alaşımları saldırgan ortama karşı direnç göstermesine katkı sağlayabilmiştir. Bakır matriksi içerisinde çoklu yenim bölgeleri gözlenirse de, ince silisitlerin yoğun olduğu bölgelerde bu yenimin azalabildiği ve oldukça sık yenim bölgelerinin var olduğu gözlenmiştir. Matriks içerisinde katodik davranış sergileyebilen nikel silisitlerin artışı alaşımlarda zaman bağlı daldırma testlerinde de korozyona karşı direnç sağlayabildiğini ortaya koymuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] Krupinska B., Rdzawski Z., Krupinski M., Pakiela W., Precipitation Strengthening of Cu-Ni-Si Alloy, *Materials*, 2020, **13**(5), 1182.
- [2] Lei Q., Li Z., Dai C., Wang J., Chen X., Xie J. M., Yang W. W., Chen D. L., Effect of Aluminum on Microstructure and Property of Cu-Ni-Si Alloys, *Materials Science & Engineering A*, 2013, **572**, 65-74.
- [3] Huang J., Xiao Z., Dai J., Li Z., Jiang H., Zhan X., Microstructure and Properties of a Novel Cu-Ni-Co-Si-Mg Alloy with Super-High Strength and Conductivity, *Materials Science & Engineering A*, 2018, **744**, 754-763.
- [4] Miki M., Ogino Y., Precipitation in a Cu-20%Ni-8%Sn Alloy and the Phase Diagram of the Cu-Ni Rich Cu-Ni-Sn System, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1984, **25**(9), 593-602.
- [5] Luo B., Li D., Zhao C., Wang Z., Luo Z., Zhang W., A Low Sn Content Cu-Ni-Sn Alloy with High Strength and Good Ductility, *Materials Science & Engineering A*, 2019, **746**, 154-161.
- [6] Christofidou K. A., Robinson K. J., Mignanelli P. M., Pickering E. J., Jones N. G., Stone H. J., The Effect of Heat Treatment on Precipitation in the Cu-Ni-Al Alloy Hiduron® 130, *Materials Science & Engineering A*, 2017, **692**, 192-198.
- [7] Suzuki S., Hirabayashi K., Shibata H., Mimura K., Isshiki M., Waseda Y., Electrical and Thermal Conductivities in Quenched and Aged High-Purity Cu-Ti alloys, *Scripta Materialia*, 2003, **48**, 431-435.
- [8] Huang L., Cui Z., Meng X., Zhang X., Zhang X., Song X., Tang N., Xia Z., Lei Q., Li Z., Effects of Microelements on the Microstructure Evolution and Properties of Ultrahigh Strength Cu-Ti Alloys, *Materials Science & Engineering A*, DOI: 10.1016/j.msea.2021.141581.
- [9] Lei Q., Li Z., Gao Y., Pang X., Derby B., Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Cu-Ni-Si Alloy Treated by Combined Aging Processes, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **695**, 2413-2423.
- [10] Zhou X. Z., Su Y. C., Sun J. M., Effect of Aluminum on Precipitation Hardening in Cu-Ni-Zn Alloys, *Journal of Materials Science*, 2010, **45** (11), 3080-3087.
- [11] <https://www.intechopen.com/chapters/30474> (Ziyaret tarihi: 01 Mayıs 2021).
- [12] <https://alloys.copper.org/alloy/C19010> (Ziyaret tarihi: 01 Mayıs 2021).

- [13] <https://alloys.copper.org/alloy/C19015> (Ziyaret tarihi: 01 Mayıs 2021).
- [14] <https://alloys.copper.org/alloy/C64700> (Ziyaret tarihi: 01 Mayıs 2021).
- [15] <https://alloys.copper.org/alloy/C70250> (Ziyaret tarihi: 01 Mayıs 2021).
- [16] [http://www.fcht.com.tw/upload/en/product/122\\_file\\_1.pdf](http://www.fcht.com.tw/upload/en/product/122_file_1.pdf) (Ziyaret tarihi: 01 Mayıs 2021).
- [17] Lei Q., Li Z., Wang J., Xie J. M., Chen X., Li S., Gao Y., Li L., Hot Working Behavior of a Super High Strength Cu–Ni–Si Alloy, *Materials and Design*, 2013, **51**, 1104-1109.
- [18] Lei Q., Li Z., Pan Z., Wang M., Xiao Z., Chen C., Dynamics of Phase Transformation of Cu-Ni-Si Alloy with Super-High Strength and High Conductivity During Aging, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010, **20**, 1006-1011.
- [19] Xie H., Jia L., Lu Z., Microstructure and Solidification Behavior of Cu–Ni–Si Alloys, *Materials Characterization*, 2009, **60**, 114-118.
- [20] Zhao D. M., Dong Q. M., Liu P., Kang B. X., Huang J. L., Jin Z. H., Structure and Strength of the Age Hardened Cu–Ni–Si Alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **79**, 81–86.
- [21] Zhang Y., Tian B., Volinsky A. A., Sun H., Chai Z., Liu P., Chen X., Liu Y., Microstructure and Precipitate's Characterization of the Cu-Ni-Si-P Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, **25**, 1336-1341.
- [22] Lei Q., Li Z., Xiao T., Pang Y., Xiang Z. Q., Qiu W. T., Xiao Z., A New Ultrahigh Strength Cu-Ni-Si Alloy, *Intermetallics*, 2013, **42**, 77-84.
- [23] Semboshi S., Sato S., Iwase A., Takasugi T., Discontinuous Precipitates in Age-Hardening Cu-Ni-Si Alloys, *Materials Characterization*, 2016, **115**, 39-45.
- [24] Atapek Ş. H., Pantelakis S. G., Polat Ş., Chamos A. N., Aktaş G., Fractographical Analysis of Fatigue Failed Cu-2,55Ni-0,55Si Alloy, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2016, **83**, 60–66.
- [25] Gholami M., Altenberger I., Vesely J., Kuhn H.-A., Wollmann M., Janecek M., Wagner L., Effects of Severe Plastic Deformation on Transformation Kinetics of Precipitates in CuNi3Si1Mg, *Materials Science & Engineering A*, 2016, **676**, 156-164.
- [26] Yan J. L., Ming W. P., Chang C., Q D. Y., Wang W. S., Li L. Z., Orientation and Diffraction Patterns of  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si Precipitates in Cu-Ni-Si Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **557**, 147-151.



- [27] Liu X., Xiang S., Yang S., Shi R., Wang C., Experimental Investigation of Phase Equilibria in the Cu–Ni–Si Ternary System, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **578**, 439–447.
- [28] Gholamia M., Vesely J., Altenberger I., Kuhn H.-A., Wollmann M., Janecek M., Wagner L., Influence of Grain Size and Precipitation Hardening on High Cycle Fatigue Performance of CuNiSi Alloys, *Materials Science*, 2017, **684**, 524-533.
- [29] Hu T., Chen J. H., Liu J. Z., Liu Z. R., Wu C. L., The Crystallographic and Morphological Evolution of the Strengthening Precipitates in Cu–Ni–Si Alloys, *Acta Materialia*, 2013, **61**, 1210-1219.
- [30] Fujiwara H., Sato T., Kamio A., Effect of Alloys Composition on Precipitation Behavior in Cu-Ni-Si Alloys, *J. Japan Inst. Metals*, 1998, **62** (4), 301-309.
- [31] Li J., Huang G., Mi X., Peng L., Xie H., Kang Y., Effect of Ni/Si Mass Ratio and Thermomechanical Treatment on the Microstructure and Properties of Cu-Ni-Si Alloys, *Materials*, 2019, **12**(13), 2076.
- [32] Wang Z., Li J., Fan Z., Zhang Y., Hui S., Peng L., Huang G., Xie H., Mi X., Effects of Co Addition on the Microstructure and Properties of Elastic Cu-Ni-Si-Based Alloys for Electrical Connectors, *Materials*, 2021, **14**(8), 1996.
- [33] Xiao X-P., Xiong B-Q, Wang Q-S., Xie G-L., Peng L-J., Huang G-X., Microstructure and Properties of Cu–Ni–Si–Zr Alloy after Treatments, *Rare Metals*, 2013, **32**, 144–149.
- [34] Han S. Z., Gu J. H., Lee J. H., Que Z. P., Shin J. H., Lim S. H., Kim S. S., Effect of V Addition on Hardness and Electrical Conductivity in Cu-Ni-Si alloys, *Metals and Materials International*, 2013, **19**, 637-641.
- [35] Watanabe C., Takeshita S., Monzen R., Effects of Small Addition of Ti on Strength and Microstructure of a Cu-Ni-Si Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, **46**, 2469-2475.
- [36] Wang W., Guo E., Chen Z., Kang H., Chen Z., Zou C., Li R., Yin G., Wang T., Correlation Between Microstructures and Mechanical Properties of Cryorolled CuNiSi Alloys with Cr and Zr Alloying, *Materials Characterization*, 2018, **144**, 532–546.
- [37] Horie H., Kammuri K., Imozuk Y., Tsuji Y., Watana C., Effect of Co and P on the Discontinuous Precipitation Behavior in High Concentration Corson Alloy, *Materials Transactions*, 2020, **61**(4), 663- 667.
- [38] Xiao T., S heng X-F., Lei Q., Zhu J-L., Li S-Y., Liu Z-R., Li Z., Effect of Magnesium on Microstructure Refinements and Properties Enhancements in High-Strength CuNiSi Alloys, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, **33**, 375-384.

- [39] Gholami M., Vesely J., Altenberger I., Kuhn H.-A., Janecek M., Wollmann M., Wagner L., Effects of Microstructure on Mechanical Properties of Cu-Ni-Si Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **696**, 201-212.
- [40] Atapek Ş. H., Pantelakis S., Polat Ş., Chamos A., Çelik G. A, Fatigue Behavior of Precipitation Strengthened Cu-Ni-Si Alloy Modified by Cr and Zr Addition, *International Journal of Structural Integrity*, 2020, **11**(6), 861-873.
- [41] Yang H-Y., Ma Z-C., Lei C-H., Meng L., Fang Y-T., Liu J-B., Wang H- T., High Strength and High Conductivity Cu Alloys: A review, *Science China Technological Sciences*, 2020, **63**, 2505-2517.
- [42] Zhang R., Lia Z., Sheng X., Gao Y., Lei Q., Grain Refinement and Mechanical Properties Improvements in a High Strength Cu-Ni-Si Alloy During Multidirectional Forging, *Fusion Engineering and Design*, DOI: 10.1016/j.fusengdes.2020.111766.
- [43] Si L., Zhou L., Zhu X., Sanhua L., Leinuo S., Qiyi D., Microstructure and Property of Cu-2.7Ti-0.15Mg-0.1Ce-0.1Zr Alloy Treated with Combined Aging Process, *Materials Science & Engineering A*, 2015, **650**, 345-353.
- [44] Yang H., Li K., Bu Y., Wu J., Fang Y., Meng L., Liu J., Wang H., Nanoprecipitates Induced Dislocation Pinning and Multiplication Strategy for Designing High Strength, Plasticity and Conductivity Cu Alloys, *Scripta Materialia*, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.113741.
- [45] Geng Y., Ban Y., Wang B., Li X., Song K., Zhang Y., Jia Y., Tian B., Liu Y., Volinsky A. A., A Review of Microstructure and Texture Evolution with Nanoscale Precipitates for Copper Alloys, *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, **9**(5), 11918-11934.
- [46] Altuğ G. S., Çökelti Sertleştirilmiş Bakır Alaşımlarının Mekanik ve Elektriksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360867.
- [47] Lockyer S. A., Noble F. W., Precipitate Structure in a Cu-Ni-Si Alloy, *Journal of Materials Science*, 1994, **29**, 218-226
- [48] Suzuki S., Shibutani N., Mimura K., Isshiki M., Waseda Y., Improvement in Strength and Electrical Conductivity of Cu-Ni-Si Alloys by Aging and Cold Rolling, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **417**, 116-120.
- [49] Jiang L., Fu H., Wang C., Li W., Xie J., Enhanced Mechanical and Electrical Properties of a Cu-Ni-Si Alloy by Thermo-Mechanical Processing, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, **51**, 331-341.
- [50] Karaaslan A., *Mühendislik Araştırmaları için Faz Diyagramları*, 1.Basım, Literatür Yayınları, İstanbul, 141-143, 2010.

- [51] Yazan A., Pirinç Alaşımının Çinkosuzlaşma Korozyonuna Alüminyum Kalay ve Nikel Alaşım Elementlerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 349826.
- [52] Tuncay B., Ti-Zr-Mo Alaşımının Elektrokimyasal Korozyon Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2021, 655377.
- [53] Üneri S., *Korozyon ve Önlenmesi*, 3.Baskı, Korozyon Derneği, Ankara, 2011.
- [54] Erbil M., *Korozyon (İlkeler ve Önlemler)*, 1.Baskı, Korozyon Derneği, Ankara, 2012
- [55] Bereket G., Gerengi H., How Truly Electrochemical Measurement are Evaluated in Corrosion Researches, *Korozyon*, 2015, **21**(1-3), 33-44.
- [56] Shen Y., Dong Y., Li H., Li Q., Zhang Li., Dong L., Yin Y., Corrosion Resistance of Cu-Ni-Si Alloy Under High-Temperature, High-Pressure H<sub>2</sub>S and Cl<sup>-</sup> Environments, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, **28**, 1040-1048.
- [57] Lei Q., Li Z., Han L., Xiao Z., Tao T., Effect of Aging Time on the Corrosion Behavior of a Cu-Ni-Si Alloy in 3.5 wt % NaCl Solution, *Corrosion*, 2016, **72**(5), 615-627.
- [58] Zhu J-J, Li S-H, Shen L-N, Yang W-L, Li Z., Corrosion Behavior of Novel Cu-Ni-Al-Si Alloy with Super-High Strength in 3.5 NaCl Solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2017, **27**, 1096-1104.
- [59] Robin A., Martinez G. A., Suzuki P. A., Effect of Cold-Working Process on Corrosion Behavior of Copper, *Materials and Design*, 2012, **34**, 319-324.
- [60] Srivastava A., Balasubramaniam R., Microstructural Characterization of Copper Corrosion in Aqueous and Soil Environments, *Materials Characterization*, 2005, **55**, 127-135.
- [61] Khaled K. F., Studies of the Corrosion Inhibition of Copper in Sodium Chloride Solutions Using Chemical and Electrochemical Measurements, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **125**, 427–433.
- [62] Metikoš-Hukovic M., Babić R., Škugor I., Grubac Z., Copper–Nickel Alloys Modified with Thin Surface Films: Corrosion Behaviour in the Presence of Chloride Ions, *Corrosion Science*, 2011, **53**, 347–352.
- [63] Fenelon A. M., Breslin C. B., The Electrochemical Synthesis of Polypyrrole at a Copper Electrode: Corrosion Protection Properties, *Electrochimica Acta*, 2002, **47**, 4467-4476.
- [64] Duran B., Turhan M. C., Bereket G., Saraç A. S., Eletropolymerization, Characterization and Corrosion Performance of Poly(*N*-ethylaniline) on Copper, *Electrochimica Acta*, 2009, **55**, 104-112.

- [65] Özkazanç H., Polianilin ve Polipirol'ün Katyon Katkılama ile Farklı Metaller Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Antikorozyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 313450.



## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Terzioğlu V., **Gürsoy N.**, Atapek Ş. H., Döküm Corson Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Bildiriler Kitabı, 453-458, Kocaeli, Türkiye, 04-05 Aralık 2020.

**Gürsoy N.**, Özkazanç H., Atapek Ş. H., Döküm Corson Alaşımının Korozyon Davranışı Üzerine Alaşım Elementinin Etkisi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Bildiriler Kitabı, 471-475, Kocaeli, Türkiye, 22-23 Mayıs 2021.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Eskişehir’de tamamlamıştır. 2013 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nü 2018 yılında tamamlayıp, mezun olmuştur. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Eğitime başlamıştır. Mart 2020-Haziran 2020 tarihleri arasında Bursa’da Sabo Süspansiyon Sistemleri firmasında Kalite Sistem Mühendisi olarak çalıştıktan sonra Temmuz 2020 tarihinde Kocaeli’nde Kartal Bombe Üniteleri firmasında Satınalma Mühendisi olarak işe başlamıştır. Mayıs 2021 tarihinde aynı firma bünyesinde görev değişikliği yaparak İmalat Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.