
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

ELMAS NANO PARÇACIK TAKVİYELİ KROM KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ TOZ METAL PARÇALARIN KOROZYON DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

Emine Zeynep BİLGİLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2015

Emine Zeynep BİLGİLİ tarafından hazırlanan "ELMAS NANO PARÇACIK TAKVİYELİ KROM KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ TOZ METAL PARÇALARIN KOROZYON DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüritarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

DanışmanYrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

İkinci Danışman Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

Başkan: Prof. Dr. Rahmi ÜNAL

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

Üye: Doç. Dr. Arcan DERİCİOĞLU

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

Üye: Doç. Dr. Yusuf USTA

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

Tez Savunma Tarihi: 30/06/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Emine Zeynep BİLGİLİ

29/05/2015

ELMAS NANO PARÇACIK TAKVİYELİ KROM KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ TOZ METAL PARÇALARIN KOROZYON DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Emine Zeynep BİLGİLİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015

ÖZET

Bu tez çalışmasında, farklı gözenek oranına ve farklı kimyasal kompozisyona sahip toz metal numunelerin ve bu numuneler üzerine yapılmış nano elmas takviyeli krom kaplamaların korozyona karşı davranışı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş ve ön alaşımlama yapılmış Astaloy Mo ve difüzyonla alaşımlama yapılmış Distaloy AB tozları 420 MPa, 550 MPa ve 700 MPa sıkıştırma basınçlarında tek eksenli pres ile sıkıştırılmış, 1120ºC'de 30 dakika sinterlenmiştir. Üniversiteler arası ikili işbirliği çerçevesinde üretilen numuneler, Bulgaristan Bilimler Akademisinde (BAS), elektrokimyasal yöntemle nano elmas takviyeli krom kaplama ile kaplanmışlardır. Kaplama öncesi ve sonrası numuneler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ile incelenmiş ve kaplanmış numunelerin enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası sertlik değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) yapılmış ana malzemedeki bileşik oluşumu araştırılmış, kaplamadaki kristal yapı belirlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu analizleri (AFM) ile kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Kaplama öncesi ve sonrası numunelerin korozyona karşı davranışı 0,1 M NaCl ve 0,1 M H_2SO_4 çözeltilerinde, dönüşümlü polarizasyon, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) yöntemleri ile araştırılmıştır. Korozyon test sonuçlarına göre kaplama etkinliği (K.E) hesaplanmıştır. 0,1 M NaCl çözeltisinde K.E değeri en yüksek numune %90 ile DAB2 550 Cr/NE numunesi, olmuştur. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde K.E değeri en yüksek numune %81 ile AMo7 420 Cr/NE numunesi olmuştur. Sertlik testi sonuçlarına göre kaplamasız numunenin sertlik değeri kaplamadan sonra en yüksek 4,9 kat artmıştır. Yapılan tüm ölçüm ve analiz sonuçlarına göre, toz metal parçaların nano elmas takviyeli krom ile kaplanmasının, numunelerin korozyon direncini ve mekanik özelliklerini artırdığı görülmüştür.

Bilim Kodu : 914.1.092
Anahtar Kelimeler : Toz metalurjisi, Astaloy Mo, Distaloy AB, gözeneklilik,
: elektrokimyasal korozyon, kompozit kaplama, krom kaplama,
: nano elmas parçacık, sertlik
Sayfa Adedi : 209
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI
İkinci Danışman : Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOUR OF POROUS POWDER METALLURGY PARTS ELECTROCHEMICALLY COATED WITH DIAMOND NANO PARTICLES MODIFIED CHROMIUM

(M. Sc. Thesis)

Emine Zeynep BİLGİLİ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

This study examines corrosion behaviour and mechanical properties of powder metallurgy (PM) components with different porosity ratios and chemical compositions and of nano diamond-reinforced chromium coatings on them. The pre-alloyed Astaloy Mo produced by utilizing water atomization methodology and diffusion-alloyed Distaloy AB powders were pressed under 420MPa, 550MPa and 700MPa compressions by an uniaxial press and sintered at 1120ºC for 30 minutes. The components produced in the framework of the bilateral cooperation between the universities, were coated with diamond nano particle added chromium at Bulgarian Academy of Sciences (BAS) deploying an electrochemical method. The samples were examined before and after coating application with optical microscope and scanning electron microscope (SEM) and the coated samples were analysed in terms of their energy distribution X-ray spectroscopies (EDS). The hardness value of the components before and after coating was measured and compared. Pre- and post-coating X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed, composite formation on the main material was studied and the crystal structure on the coatings was defined. The surface roughness of the coatings was measured through Atomic Force Microscopy (AFM) analysis. The corrosion behaviour of the samples before and after coating was studied in 0,1 M NaCl and 0,1 M H_2SO_4 solutions by applying cycle voltammetry, Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The coating efficiency was calculated according to the results of the corrosion tests. DAB2 550 Cr/NE has the highest coating efficiency, in 0,1 M NaCl solution and the value of sample is %90. AMo7 420 Cr/NE has the highest coating efficiency, in 0,1 M H_2SO_4 solution and the value of sample is %81. After coating hardness of powder metal sample 4,9 times increased most. Coating of PM components with diamond nanoparticles added chromium improves the corrosion resistance and mechanical properties of the samples.

Science Code	: 914.1.092
Key Words	: Powder Metallurgy, Astaloy Mo, Distaloy AB, diamond nano particle, chromium electroplating, composite coating, electrochemical corrosion, hardness
Page Number	: 209
Supervisor	: Assist. Prof. Dr. Elmas SALAMCI
Co-Supervisor	: Assoc. Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımın her alanında destek veren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI' ya "Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi" ve 2.danışman hocam Doç. Dr. Abdurrahman ASAN'a "Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi" teşekkür ederim. Çalışmamızda kullandığımız bütün toz malzemelerin temin edilmesini sağlayan ve sinterleme işlemini yapan Toz Metal AŞ. Firmasına teşekkür ederim. Numunelerin preslenmesinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLEŞEN'e "Dumlupınar Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi", Yrd. Doç. Dr. Hanifi ÇİNİCİ' ye "Gazi Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi", Doç. Dr. Yusuf Usta'ya "Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi" ve Ayşe ERDOĞAN' a "Gazi Üniversitesi Yüksek Lisans Öğrencisi" teşekkür ederim. Toz metal numunelerin üniversiteler arası ikili işbirliği projesi kapsamında kaplanmasını sağlayan Bulgaristan Bilimler Akademisinde görev yapan Dr. Marin Stoytchev ve Radoslav Valov'a teşekkür ederim. SEM ve EDS analizlerini yapan TCDD kuruluşu DATEM' e ve orada görev yapan Atilla KESKİN ve Hülya YALÇIN'a teşekkür ederim. Tutku SAATCI' ya "Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Araştırma Görevlisi" ve toz metalurjisi laboratuvarında görev yapan araştırma görevlilerine ve teknisyen arkadaşlarımıza teşekkür ederim. Maddi, manevi destekleri ve sabırları ile her zaman yanımda olan değerli eşim Dr. Halil Bey'e, sevgili ailelerimize, kızım Fatma ve oğlum Mahmud'a, ayrıca tezin yazımı ve kontrol edilmesinde emeği geçen tüm öğretim üyelerine ve mesai arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Üniversiteler Arası ikili işbirliği Projesi kapsamında olup, Bulgaristan Bilimler Akademisi (BAS) ile ikili işbirliği yapılmıştır. Ayrıca, bu proje Toz Metal A.Ş. tarafından desteklenmektedir.

Bu tez çalışması, 214M098 proje numaralı ve "Elmas Nano Parçacık Takviyeli Krom ve Nikel Kaplanmış Gözenekli Toz Metal Parçaların Aşınma ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması" başlıklı, TÜBİTAK projesi kapsamındadır.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xvii

RESİMLERİN LİSTESİ xxiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xxviii

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR TARAMASI 5

3.TOZ METALURJİSİ 13

3.1. Metal Tozlarının Üretimi 14

3.2. Demir Esaslı Tozları Alaşımlama Yöntemi 16

3.2.1. Harmanlama 17

3.2.2. Kısmen alaşımlama (difüzyon alaşımlama) 17

3.2.3. Ön alaşımlama 18

3.2.4. Karma alaşımlama 19

3.3. Sinterlenmiş Parçalar İçin Düşük Alaşımlı Çelik tozları 19

3.3.1. Astaloy tozları 19

3.3.2. Distaloy tozları 20

3.4. Sinterlenmiş Demir Esaslı Parçalar 22

3.5. Karbon ve Alaşım Elementleri 23

3.5.1. Karbon 23

Sayfa

3.5.2. Bakır 23
3.5.3. Nikel 24
3.5.4. Molibden 24
3.5.5. MnS 25
3.6. Demir Esaslı Tozların Sıkıştırılması 25
3.7. Demir Esaslı Tozların Sinterlenmesi 27
3.8. Toz Metalürjisinde Bitirme İşlemleri 29
3.9. Parça Karakterizasyonu 30
3.9.1. Gözeneklilik 30
3.9.2. Sertlik 32
3.9.3. Toz metal malzemelerin korozyon ve oksitlenme direnci 32
4. KOROZYON 35
4.1. Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması 35
4.2. Polarizasyon ve Aşırı Gerilim 37
4.3. Pasiflik 38
4.4. Korozyonun Çeşitleri 38
4.4.1. Genel korozyon 39
4.4.2. Galvanik korozyon 39
4.4.3. Çukurcuk korozyonu 40
4.4.4. Kaplama altı korozyonu 43
4.4.5. Hidrojenli çatlama 44
4.5. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler 44
4.5.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi 45
4.5.2. Dönüşümlü polarizasyon 47
4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 48
4.6. Endüstride Malzemelerin Korozyon Hızı 51

Sayfa

4.7. Toz Metalürjisinde Korozyonu Önleme Yöntemleri 51
4.7.1. Kaplamalar 51
5. KAPLAMA 53
5.1. Akımsız Kaplamalar 55
5.2. Elektrolitik Kaplamalar 55
5.2.1. Elektrolitik kaplamalara etki eden faktörler 58
5.2.2. Elektrolitik Krom Kaplama 59
5.2.3. Kaplamadaki Çatlaklar ve Gözenekler 61
5.3. Kompozit Kaplama 64
5.3.1. Nano elmas 64
5.3.2. Kompozit kaplamaların üretim yöntemleri 65
5.3.3. Kompozit kaplama işlemine etki eden parametreler 68
5.3.4. Nano elmas takviyeli krom kaplama 72
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 73
6.1. Malzeme 73
6.2. Presleme 75
6.3. Sinterleme 75
6.4. Kaplanmamış Toz Metal Numunelerin Karakterizasyonu 76
6.4.1. Yoğunluk ölçümü ve toplam gözeneklilik hesabı 76
6.4.2. Optik-SEM incelenmesi 77
6.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) 79
6.4.2. Makro sertlik ölçümü 79
6.4.3. Mikro sertlik ölçümü 80
6.4.4. Korozyon testi için çalışma elektrotu hazırlanması 81
6.5. Elmas Nano Parçacık Takviyeli Elektrolitik Krom Kaplama 83
6.5.1. Numunelerin kaplama işlemine hazırlanması 83

Sayfa

6.5.2. Numunelere kaplama işleminin yapılması 84
6.6. Kaplanmış Numunelerin Karakterizasyon Testi 84
6.6.1. Makro incelemeler 85
6.6.2. Optik, SEM incelemesi ve EDS analizleri 85
6.6.3. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) 87
6.6.4. AFM çalışmaları 89
6.6.5. Mikro sertlik ölçümü 90
6.6.6. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon testi 92
7. DENEYSEL BULGULAR VE YORUM 97
7.1. Kaplanmamış Toz Metal Numunelerin İncelenmesi 97
7.1.1. Kaplanmamış numunelerin yoğunluk ölçümü ve gözeneklilik hesabı 98
7.1.2. Kaplanmamış numunelerin optik-SEM görüntüleri 99
7.1.3. Kaplanmamış numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) 104
7.2. Kaplanmış Toz Metal Numunelerin İncelenmesi 105
7.2.1. Kaplamaların makro incelemeleri ve kaplama ağırlığının hesaplanması .. 105
7.2.2. Kaplanmış numunelerin yüzeylerinin SEM incelemeleri 109
7.2.3. Kaplanmış numunelerin kesitlerinin SEM ile incelenmesi 114
7.2.4. Kaplama kalınlığı hesabı 116
7.2.1. Kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitlerinde EDS analizi 121
7.2.2. Kaplanmış numunelerin X ışınları difraksiyon analizi 130
7.2.3. Kaplanmış numunelerin AFM incelemeleri 134
7.3. Kaplanmamış ve Kaplanmış Toz Metal Numunelerin Sertlik Testi 138
7.3.1. Kaplanmamış numunelerin makro sertlik ölçümü 138
7.3.2. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin mikro sertlik testi 139
7.4. Kaplanmamış ve Kaplanmış Toz Metal Numunelerin 0,1 mol NaCl Çözeltisinde Korozyon Testi 146

Sayfa

7.4.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Dönüşümlü polarizasyon ölçümü 146

7.4.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü 153

7.4.3. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde EIS ölçümü 168

7.5. Kaplanmamış ve Kaplanmış Toz Metal Numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 Çözeltisinde Korozyon Testi 170

7.5.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü 171

7.5.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde tafel extrapolasyon ölçümleri 177

7.5.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde EIS ölçümü 192

8. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 195

9. SONUÇ VE ÖNERİLER 201

KAYNAKLAR 205

ÖZGEÇMİŞ 209

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Su atomizasyonu işlemi özellikleri 15

Çizelge 3.2. Sinterleme özellikleri P=600 MPa, T=1120 ºC, t=30 dak. Atm=90/10 N2/H2 dT/dt= 0,8 ºC/s olan Astaloy tozlarının özellikleri 20

Çizelge 3.3. Sinterleme özellikleri P=600 MPa, T=1120 ºC, t=30 dak. Atm=90/10 N_2/H_2 dT/dt= 0,8 ºC/s olan Distaloy tozlarının özellikleri 21

Çizelge 3.4. Çeşitli sinterlenmiş demir esaslı malzemelerin uygulamaları 22

Çizelge 3.5. Toz metalürjisi bitirme işlemleri ve amacı 29

Çizelge 4.1. Demir ve nikel olan alaşımlar için korozyon direnci sınıfı 51

Çizelge 5.1. Dış etkiler sonucu yüzeyde meydana gelen değişimler 53

Çizelge 5.2. Çeşitli yüzey kaplama işlemleri 53

Çizelge 5.3. Metal kaplama çeşitleri 54

Çizelge 5.4. Çeşitli kaplamaların tuz sisi korozyon testi sonuçları 55

Çizelge 5.5. Akımsız kaplama ve elektrolitik kaplamaların bazı özellikleri 57

Çizelge 6.1. Bu tez çalışmasında kullanılan toz bileşimi ve toz özellikleri 73

Çizelge 6.2. Bu tez çalışmasında kullanılan tozun fiziksel özellikleri 73

Çizelge 6.3. Kaplama Banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları 84

Çizelge 7.1. Deney numunelerinin kodları 97

Çizelge 7.2. Toz metal numunelerin yoğunluk ve toplam gözenek hesabı 98

Çizelge 7.3. Kaplanmamış toz metal numunelerin toplam ve yüzey gözeneklilik oranları 102

Çizelge 7.4. Toz metal numunelerin gözeneklilik oranı ve kaplanan malzeme miktarı 106

Çizelge 7.5. Nano elmas takviyeli krom kaplamalardaki Cr tane boyutu ve kaplama 113

Çizelge 7.6. Numunelerin kaplama kalınlığı ölçümü ve ortalaması 119

Çizelge 7.7. Numunelerin ölçülen, hesaplanan kaplama kalınlığı ve kaplamanın büyüme hızı 120

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 7.8. AMo7 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları 122

Çizelge 7.9. AMo7 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları 123

Çizelge 7.10. AMo7 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları ... 123

Çizelge 7.11. DAB2 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları .. 124

Çizelge 7.12. DAB2 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları .. 125

Çizelge 7.13. DAB2 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları ... 126

Çizelge 7.14. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları .. 127

Çizelge 7.15. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi sonuçları 128

Çizelge 7.16. DAB5 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi sonuçları 129

Çizelge 7.17. DAB5 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları .. 129

Çizelge 7.18. HRXRD ölçümü ile krom elementi için elde edilen deneysel bulgu ve hesaplamalar 132

Çizelge 7.19. HRXRD ölçümü ile nano elmas için elde edilen deneysel bulgu ve hesaplamalar 133

Çizelge 7.20. Cr/NE kaplanmış numunelerin pürüzlülük değerleri 137

Çizelge 7.21. Toz metal numunelerin makro sertlik değeri 138

Çizelge 7.22. Cr/NE kaplanmış numunelerin yüzey mikro sertlik değerleri 140

Çizelge 7.23. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin mikro sertlik değerleri 141

Çizelge 7.24. Cr/NE kaplanmış numunelerin kesitlerinden ölçülen mikro sertlik değerleri 144

Çizelge 7.25. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları 154

Çizelge 7.26. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi 154

Çizelge 7.27. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları 155

Çizelge 7.28. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi 155

Çizelge 7.29. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları 156

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 7.30. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi 156

Çizelge 7.31. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon test sonuçları 157

Çizelge 7.32. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerininkorozyon test sonuçları..... 159

Çizelge 7.33. 0,1 mol NaCl çözeltisinde Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerin Tafel eğri sonuçları 160

Çizelge 7.34. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerinin kaplama etkinliği..... 160

Çizelge 7.35. 0,1 mol NaCl çözeltisindeki kaplanmış DAB2 numunelerinin korozyon test sonuçları..... 162

Çizelge 7.36. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin Tafel eğri sonuçları 163

Çizelge 7.37. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış DAB2 numunelerinin kaplama etkinliği hesabı 163

Çizelge 7.38. 0,1 mol NaCl çözeltisinde Kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel eğrilerinin sonuçları..... 165

Çizelge 7.39. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin Tafel eğrilerinin sonuçları 165

Çizelge 7.40. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin kaplama etkinliği..... 166

Çizelge 7.41. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış numunelerin Tafel eğrilerinin sonuçları 167

Çizelge 7.42. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 numunelerinin EIS sonuçları 168

Çizelge 7.43. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 numunelerinin EIS sonuçları 169

Çizelge 7.44. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 numunelerinin EIS sonuçları 170

Çizelge 7.45. 0,1 mol NaCl ve 0,1 mol H_2SO_4 çözeltilerindeki dönüşümlü polarizasyon ölçümü sonuçları 176

Çizelge 7.46. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 178

Çizelge 7.47. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi 178

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 7.48. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları 179

Çizelge 7.49. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi 179

Çizelge 7.50. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları 180

Çizelge 7.51. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi 180

Çizelge 7.52. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış toz metal numunelerin korozyon test sonuçları..... 181

Çizelge 7.53. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 183

Çizelge 7.54. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerin Tafel eğri sonuçları 183

Çizelge 7.55. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Kaplanmış AMo7 numunelerinin kaplama.. 184

Çizelge 7.56. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB2 numunelerin Tafel eğri sonuçları 185

Çizelge 7.57. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin Tafel eğri sonuçları 186

Çizelge 7.58. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB2 numunelerinin kaplama etkinliği..... 187

Çizelge 7.59. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel polarizasyon eğri sonuçları..... 188

Çizelge 7.60. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin Tafel eğri sonuçları 189

Çizelge 7.61. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin kaplama etkinliği..... 189

Çizelge 7.62. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış numunelerin Tafel eğrilerinin sonuçları 191

Çizelge 7.63. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 numunelerinin EIS sonuçları..... 192

Çizelge 7.64. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 numunelerinin EIS sonuçları..... 193

Çizelge 7.65. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 numunelerinin EIS sonuçları..... 194

Çizelge 8.1. Toz metal numunelerin karakterizasyon sonuçları 199

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 8.2. Cr/NE kaplanmış numunelerin karakterizasyon sonuçları 200

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. Toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin farklı uygulama alanlarının oranları 13

Şekil 3.2. Toz metalurjisi üretim yöntemleri 14

Şekil 3.3. Çelik veya demir tozu üretiminde kullanılan su atomizasyonu işlemi görüntüsü ve basamakları 15

Şekil 3.4. Hidrojen atmosferinde indirgenmiş demir tozlarının akış şeması 16

Şekil 3.5. Demir tozu alaşımlama yöntemleri, a) Harmanlamab) Difüzyonla alaşımlama c) Ön alaşımlama d) Karma..... 17

Şekil 3.6. Metal tozlarının sıkıştırma işlemi, presleme: a) Kalıp boşluğunun toz ile doldurulması b) Sıkıştırma işlemi başlangıcında üst ve alt zımbaların pozisyonları c) Sıkıştırma sonrası zımbaların pozisyonları ve d) Parçanın çıkarılması 25

Şekil 3.7. Sıkıştırma işleminde uygulanan basıncın etkisiyle toz yoğunluğunun basıncın bir fonksiyonu olarak değişimi 26

Şekil 3.8. Toz metal sıkıştırma kalıpları a) Sabit ve b) Yüzer dişi kalıplı pres 27

Şekil 3.9. Sinterleme işleminde uygulanan tipik bir ısıl işlem süreci ve sürekli sinterleme fırını 28

Şekil 4.1. Korozyon çeşitleri 38

Şekil 4.2. Oksijenli NaCl çözeltisinde çukurcuk korozyonu oluşması 41

Şekil 4.3. Daha soy bir metal (krom, bakır vb.) ile kaplanmış çeliğin korozyonu 42

Şekil 4.4. Tafel polarizasyon diyagramı 46

Şekil 4.5. Dönüşümlü polarizasyon eğrisi ve bölgeleri 47

Şekil 4.6. Yük transfer kontrollü reaksiyonun olduğu metal/çözelti ara yüzünün empedans diyagramı 50

Şekil 5.1. Elektrolitik kaplama yapılan vida için ‘4 ve 6’nın kuralı’ 56

Şekil 5.2. Ana malzemenin tasarımının elektrolitik kaplanabilirliğe etkisi..... 57

Şekil 5.3. Kaplamalarda oluşun gözenek ve çatlak çeşitleri 63

Şekil 5.4. Elektrolitik kompozit kaplama sisteminde kullanılan elektroliz sistemi 67

Şekil 5.5 Parçacığın metal matrisle birleşme adımları..... 71

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.1. Ortalama pürüzlülük (Ra) ve RMS pürüzlülüğünü (Rq) gösteren yüzey profili 90

Şekil 6.2. Nano parçacıklar arasındaki dislokasyon (Dispersiyon sertleşmesi Orowan mekanizması) 91

Şekil 7.1. Presleme basıncının toz metal numunelerin yoğunluk değerine etkisi..... 98

Şekil 7.2. Toz metal numunelerin toplam gözeneklilik oranları..... 99

Şekil 7.3. Toz metal numunelerin yüzey gözeneklilik oranları 103

Şekil 7.4. Kaplanmamış toz metal numunelerin XRD kırınım desenleri a) AMo7 b) DAB2 c) DAB5 104

Şekil 7.5. Akım yoğunluğu ve sıcaklığın değişmesi ile kaplama görünüşü 105

Şekil 7.6. Numunelere kaplanan nano elmas takviyeli krom miktarı 107

Şekil 7.7. AMo7 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 121

Şekil 7.8. AMo7 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 122

Şekil 7.9. AMo7 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 123

Şekil 7.10. DAB2 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 124

Şekil 7.11. DAB2 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 125

Şekil 7.12. DAB2 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 126

Şekil 7.13. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 127

Şekil 7.14. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi grafiği 128

Şekil 7.15. DAB5 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 128

Şekil 7.16. DAB5 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği 129

Şekil 7.17. Cr/NE kaplanmış numunelerinin X kırınım desenleri a) AMo7 420 Cr/NE b) AMo7 550 Cr/NE 131

Şekil 7.18. Cr/NE kaplanmış numunelerin XRD kırınım desenleri..... 131

Şekil 7.19. Cr/NE kaplanmış numunelerin XRD kırınım desenleri..... 132

Şekil 7.20.Toz metal numunelerin sertlik değerleri..... 139

Şekil 7.21. Kaplanmış numunelerin yüzeyden ölçülen mikro sertlik değerlerinin grafiği 140

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.22. Kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin mikro sertlik grafiği 142

Şekil 7.23. Kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin mikro sertlik grafiği 142

Şekil 7.24. Kaplanmamış ve kaplanmış DAB5 numunelerinin mikro sertlik grafiği 142

Şekil 7.25. Kaplanmış numunelerin kesitten ölçülen mikro sertlik değerlerinin grafiği 145

Şekil 7.26. Kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitten ölçülen mikro sertlik değerinin grafiği 145

Şekil 7.27. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 146

Şekil 7.28. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 550 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 147

Şekil 7.29. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 700 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 147

Şekil 7.30. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 148

Şekil 7.31. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 148

Şekil 7.32. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 149

Şekil 7.33. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 149

Şekil 7.34. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 150

Şekil 7.35. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 150

Şekil 7.36. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 150

Şekil 7.37. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 151

Şekil 7.38. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 151

Şekil 7.39. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 151

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.40. 0,1mol NaCl çözeltisinde DAB5 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 152

Şekil 7.41. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrileri 152

Şekil 7.42. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrileri 153

Şekil 7.43. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrileri 155

Şekil 7.44. 0,1mol NaCl çözeltisinde DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış polaarizasyon eğrileri..... 156

Şekil 7.45. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon hızları..... 157

Şekil 7.46. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi 159

Şekil 7.47. 0,1 mol NaCl çözeltisinde Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 160

Şekil 7.48. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin korozyon hızı 161

Şekil 7.49. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 162

Şekil 7.50. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 162

Şekil 7.51. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin korozyon hızı 163

Şekil 7.52. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 164

Şekil 7.53. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş..... 165

Şekil 7.54. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin korozyon hızı 166

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.55. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış numunelerin korozyon hızı 167

Şekil 7.56. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerinin EIS eğrileri 168

Şekil 7.57. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin EIS eğrileri 169

Şekil 7.58. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin EIS eğrileri 170

Şekil 7.59. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 171

Şekil 7.60. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 171

Şekil 7.61. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 172

Şekil 7.62. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 172

Şekil 7.63. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 173

Şekil 7.64. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 173

Şekil 7.65. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 173

Şekil 7.66. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 174

Şekil 7.67. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 174

Şekil 7.68. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 174

Şekil 7.69. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 175

Şekil 7.70. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi 175

Şekil 7.71. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrileri 176

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.72. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi 177

Şekil 7.73. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi 179

Şekil 7.74. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi 180

Şekil 7.75. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon hızları ... 181

Şekil 7.76. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi 182

Şekil 7.77. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 183

Şekil 7.78. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin korozyon hızı 184

Şekil 7.79. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış DAB2 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi 185

Şekil 7.80. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 186

Şekil 7.81. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin korozyon hızı 187

Şekil 7.82. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi 188

Şekil 7.83. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş 189

Şekil 7.84. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB5 numunelerinin korozyon hızı 190

Şekil 7.85. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış numunelerin korozyon hızları 191

Şekil 7.86. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerinin EIS eğrileri 192

Şekil 7.87. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin EIS eğrileri 193

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.88. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin EIS eğrileri 194

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. TM ile üretilmiş kilit parçası a) Korozyon ürünü oluşmamış b) Korozyona uğramış kilit parçası 33

Resim 4.1. Metal yüzeyinde oluşan çukurcuk korozyonu 42

Resim 5.1. Akımsız ve elektrolitik kaplama yapılmış vida diş kesinin görüntüsü 56

Resim 5.2. Elektrolitik krom kaplamanın yüzey görüntüsü 62

Resim 5.3. Nano elmas kuru tozları 65

Resim 6.1. Tez çalışmasında kullanılan tozların SEM görüntüleri a) Astaloy Mo b) %0,2 C katkılı Distaloy AB c) %0,5 C katkılı Distaloy AB..... 74

Resim 6.2. a) 3 farklı basınçta sıkıştırılmış 9 numunenin görüntüsü b) Distaloy AB tozunun 700 MPa basınçla sıkıştırılması ile elde edilen metal numune 75

Resim 6.3. Yoğunluk ölçme aparatlı hassas terazi 76

Resim 6.4. a) Zımparalama parlatma cihazı b) Bakalite alınmış numuneler..... 78

Resim 6.5. Optik mikroskopta toz metal gözenek analizi 78

Resim 6.6. SEM analiz cihazı..... 79

Resim 6.7. a) Sinterlenmiş toz metal numunelerin makro sertlik ölçüm cihazı b) Dijital ölçüm sonucu ekranı..... 80

Resim 6.8. Mikro sertlik ölçüm cihazı a) Numuneye sertlik testi uygulanması b) Mikro sertlik ölçümü 80

Resim 6.9. a) Matkap freze cihazı, b) Kesilmiş toz metal numune örneği c) Sıkı geçme yapılmış bakır telli toz metal numune..... 81

Resim 6.10. a) Bakır tel sıkı geçme yapılmış numuneler b) Bakalite alınmış çalışma elektrotları..... 82

Resim 6.11. a) Parlatılmamış elektrot yüzeyi b) Parlatılmış elektrot yüzeyi..... 83

Resim 6.12. Nano elmas takviye edilmiş krom kaplanmış toz metal numuneler..... 84

Resim 6.13. a)Kesme Cihazı b) Kesilen kaplanmış numune (yaklaşık 10X12X10 mm) c) Bakalite alınmış kaplı numune kesitleri 86

Resim 6.14. X ışını difraktometre cihazı a)Dış görüntüsü b) Cihazın iç kısmı..... 88

Resim 6.15. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) a) Cihazın dış görüntüsü b) Cihazın iç görüntüsü..... 89

Resim **Sayfa**

Resim 6.16. Kaplanmış numunelerden hazırlanmış çalışma elektrotları 93

Resim 6.17. a)Ivium Compactstat cihazı, Ivium Soft programı ve üçlü korozyon hücresi b) Ivium Compactstat cihazı 93

Resim 6.18. Korozyon hücresi, elektrolit ve elektrotlar b) 100 ml korozyon hücresi c) Platin tel d) Doygun kalomel elektrot (DKE) e) Çalışma elektrotu 94

Resim 7.1. Toz metal numunelerin 100X büyütmede optik mikroskop görüntüleri a) AMo7 420 b) AMo7 550 c) AMo7 700 d) DAB2 420 e) DAB2 550 f) DAB2 700 g) DAB5 420 h) DAB5 550 ı) DAB5 700 100

Resim 7.2. Toz metal numunelerin SEM görüntüleri a) AMo7 420 b) AMo7 550 c) AMo7 700 101

Resim 7.3. Toz metal numunelerin SEM görüntüleri a) DAB2 420 b) DAB2 550 c) DAB2 700 101

Resim 7.4. Toz metal numunelerin SEM görüntüleri a) DAB5 420 b) DAB5 550 c) DAB5 700 102

Resim 7.5. Kaplanmış numunelerin makro görüntüleri 106

Resim 7.6. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kesiti a) 50X büyütme b) 1000X büyütme 108

Resim 7.7. AMo7 550 Cr/NE numunesinin kesitinin optik mikroskopta görüntüsü a) 50X büyütme b) 500X büyütme 108

Resim 7.8. AMo7 420 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki gözenek ve Cr tanesi c) Yüzeydeki çatlak 109

Resim 7.9. AMo7 550 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri 110

Resim 7.10. AMo7 700 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak 110

Resim 7.11. DAB2 420 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak 110

Resim 7.12. DAB2 550 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri 111

Resim 7.13. DAB2 700 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak 111

Resim 7.14. DAB5 420 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak 111

Resim **Sayfa**

Resim 7.15. DAB5 550 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak 112

Resim 7.16. DAB5 700 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak 112

Resim 7.17. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü..... 114

Resim 7.18. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü a) Kaplamadaki süreksizlikler b) Kaplama kalınlığı..... 114

Resim 7.19. a) AMo7 550 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü b) DAB2 700 115

Resim 7.20. Numune kesitlerinin SEM görüntüsü a) DAB2 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı b) DAB5 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı... 115

Resim 7.21. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 116

Resim 7.22. AMo7 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 116

Resim 7.23. AMo7 700 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 117

Resim 7.24. DAB2 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 117

Resim 7.25. DAB2 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 117

Resim 7.26. DAB2 700 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 118

Resim 7.27. DAB5 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 118

Resim 7.28. DAB5 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 118

Resim 7.29. DAB5 700 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı..... 119

Resim 7.30. AMo7 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 121

Resim 7.31. AMo7 420 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi..... 122

Resim 7.32. AMo7 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 122

Resim 7.33. AMo7 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 123

Resim 7.34. AMo7 700 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi..... 124

Resim 7.35. DAB2 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 124

Resim 7.36. DAB2 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 125

Resim 7.37. DAB2 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 125

Resim **Sayfa**

Resim 7.38. DAB2 700 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi..... 126

Resim 7.39. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 126

Resim 7.40. DAB5 420 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi..... 127

Resim 7.41. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi..... 127

Resim 7.42. DAB5 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 128

Resim 7.43. DAB5 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi..... 129

Resim 7.44. DAB5 700 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi..... 130

Resim 7.45. AMo7 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 134

Resim 7.46. AMo7 550 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 134

Resim 7.47. AMo7 700 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 135

Resim 7.48. DAB2 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 135

Resim 7.49. DAB2 550 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 135

Resim 7.50. DAB2 700 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 136

Resim 7.51. DAB5 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 136

Resim 7.52. DAB5 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 136

Resim 7.53. DAB5 700 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D 137

Resim 7.54. DAB2 700 Cr/NE numunesinin mikro sertlik ölçümü sonrası 400X büyütme 144

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
Å	Angström (10^{-7} mm)
cm	Santimetre
°C	Derece Celsius
Cr	Krom
Cr (VI)	6 değerlikli krom iyonu
gr	Gram
H_2	Hidrojen
HV	Vickers
l	Litre
MPa	Mega paskal
M	Metre
M	mol/Litre
Mm	Milimetre
nm	Nanometre (10^{-6}mm)
µm	Mikrometre (10^{-3} mm)
ρg	Görünür yoğunluk
ρt	Teorik yoğunluk
SiC	Silisyum Karbür
s	Saniye
β_a, β_k	Tafel sabitleri

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AMo7	%0,7 C katkılı Astaloy Mo tozundan üretilen numune
AMo7 420	420 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) AMo7 numunesi

Kısaltmalar	Açıklamalar
AMo7 550	550 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) AMo7 numunesi
AMo7 700	700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) AMo7 numunesi
AMo7 420 Cr/NE	420 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış AMo7 numunesi
AMo7 550 Cr/NE	550 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış AMo7 numunesi
AMo7 700 Cr/NE	700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış AMo7 numunesi
BAS	Bulgaristan Bilim Akademisi
Cr/NE	Nano elmas takviyeli krom kaplama
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DAB2	%0,2 C katkılı Distaloy AB tozundan üretilen numune
DAB5	%0,5 C katkılı Distaloy AB tozundan üretilen numune
DAB2 420	420 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) DAB2 numunesi
DAB2 550	550 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) DAB2 numunesi
DAB2 700	700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) DAB2 numunesi
DAB2 420 Cr/NE	420 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış DAB2 numunesi
DAB2 550 Cr/NE	550 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış DAB2 numunesi
DAB2 700 Cr/NE	700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış DAB2 numunesi
DAB5 420	420 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) DAB5 numunesi

Kısaltmalar	Açıklamalar
DAB5 550	550 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) DAB5 numunesi
DAB5 700	700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen (kaplanmamış) DAB5 numunesi
DAB5 420 Cr/NE	420 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış DAB5 numunesi
DAB5 420 Cr/NE	550 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış DAB5 numunesi
DAB5 420 Cr/NE	700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen ve nano elmas takviyeli kaplanmış DAB5 numunesi
G.O.(%)	Yüzde gözeneklilik oranı
G.Y.	Görünür yoğunluk
E_{kor}	Korozyon potansiyeli (V)
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopi
HRB	Rockwell sertliği B
HRC	Rockwell sertliği C
HRXRD	Yüksek çözünürlüklü X- ışını kırınımı
HVOF	Oksijen yakıtlı termal püskürtme sistemi
Ikor/cm^2	Korozyon akım yoğunluğu (Amper/cm^2)
NE	Nano elmas
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
R_a	Ortalama yüzey pürüzlülük değeri
r_{kor}	Korozyon hızı
RMS	Yüzey pürüzlülüğünün kök ortalama kare değeri
R_p(Ohm)	Potansiyel direnci
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TM	Toz metalurjisi
XRD	X ışınları difraksiyon analizi
UDD	Ultra saçınımlı elmas

1.GİRİŞ

Toz metalurjisi (TM) işlemleri toz metaller, seramikler, parçacık takviyeli kompozitler, plastik kalıplama ve metal dövme gibi birçok tekniğin sentezlenmesinden oluşur. Geniş uygulama alanı bulan seçeneklerden bir tanesi, kompozit oluşturmak amacı ile birbiri içerisinde çözünmeyen tozları, çeşitli oranlarda karıştırmaktır [18].

TM yöntemi ile üretilen parçaların büyük çoğunluğunu demir esaslı parçalar teşkil etmekte ve parçaların çoğu otomotiv endüstrisi tarafından kullanılmaktadır. Korozyon diğer bütün malzemelerde olduğu gibi demir esaslı toz metal parçalarda da büyük problem olmuş, toz metal parçaların sahip oldukları gözenekli yapıları bu problemi daha da önemli hale getirmiştir [19]. Toz metalurjisi ile üretilen parçalarda oluşan gözeneklerin çevre etkilerine karşı korozyon direncini düşürmeleri, gözenekli bir malzemede korozyon ve oksitlenme etkileri için daha fazla yüzey alanı olması ile açıklanmaktadır [18].

Korozyon; metallerin ortamla teması sonucu, metal-ara yüzey-ortam üçlüsünün etkileşimi ile ürün yüzeyinde oluşan tahribatlardır. Bu üç faktörün özelliklerini ve birbirleri ile ilişkilerini iyi bilmek ve gerekli değişiklikleri gerçekleştirmek, korozyondan korunma önlemlerinin temelini oluşturmaktadır [19]. TM yöntemi ile üretilen malzemelerin iyi sinterlenmiş olmaları korozyon direncini olumlu yönde etkilemektedir. Korozyon direncini artırmak için seçilmiş kimyasal elementler metal tozuna veya seçilmiş ürüne ilave edilebilmektedir. Sinterleme sonrası toz metal malzemenin kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek ve ürünün estetiğini artırmak amacı ile çok sayıda yüzey işlemi uygulanmaktadır. Uygulanan yüzey işlemlerinden bir tanesi de metal parçalara elektrokaplama yapılmasıdır [18].

Metalik kaplamalar metal ve çevresi arasında bariyer oluşturarak korozyondan koruma sağlamaktadırlar. Böylece ürünün bakım ve onarım harcamalarının azaltılmasını olumlu yönde etkilemekte, ürününün kalitesini yükseltmekte ve malzeme tasarrufu ile ekonomiye ve çevreye katkı sağlamaktadırlar. Endüstride kullanılan parçalar krom, alüminyum, bakır, kobalt, nikel, çinko, kadmiyum, kalay ve kurşun gibi saf metallerle ya da bunların alaşımları ile kaplanırlar [20].

Krom 6^+ değerlikli banyoları kullanılarak yapılan elektro kaplamalar dekorasyon, aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı korozyon direnci ve sertlik gibi nedenlerden dolayı tercih edilmekte ve 120 yıldan fazla uygulamada kullanılmaktadır. Makine elemanlarından miller, piston segmanları, motor subap iticileri, içten yanmalı motor silindirleri ile takım tezgâhlarına ait bazı parçalar krom kaplanırlar. Ayrıca kullanım sürelerinin artırılması amacı ile ucuz ve kolay bulunan metallerden üretilen ve yüzey özellikleri iyi olmayan parçalar, krom kaplanmaktadırlar. Nitekim krom kaplama suretiyle bir piston segmanının ortalama servis ömrünün 5 kat artırılabileceği araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [21]. Cr elektrokaplama esnasında kaplamada oluşan kalıcı gerilmeler sonucunda, kaplama içerisinde çatlaklar meydana gelmektedir. Cr kaplamadaki çatlaklar katodik yüzeye neredeyse dik olacak şekilde ve genellikle kaplamayı geçmemektedir. Bu kapsamda krom kaplamanın korozyon direncinin, kaplamanın yüzeyindeki çatlakların miktarından etkilenmesi muhtemeldir. Buna göre çatlakların çok olması korozyon direncinin azalması anlamına gelmektedir.

Çelik üzerine yapılan Cr kaplamanın korozyon direncini artırmak için, kaplama üzerinde değişiklik yapmak gerekmektedir. Bu amaçla parçacık takviyeli metal matris kompozitler, sertliği artırması, yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı, mühendislik uygulamalarında büyük ölçüde kullanılmaktadır. Kaplama çözeltisindeki parçacıkların varlığı, metal matrisin yapısında değişikliğe yön vermektedir. Krom kaplamada dağılan parçacık etkisi, dikkat çekecek derecede kaplamanın korozyon direncini geliştirmektedir. Saf metal ve alaşımlarla karşılaştırıldığında, kaplamaya takviye edilen yüksek saflıktaki bu parçacıklar; metalik tozlar, sert oksitler (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2), karbürler (WC ve SiC), elmas ve polimerler ve bunların benzeri yapılar kaplamanın korozyon direncini artırmaktadır [1].

Nano elmas, galvanik kompozit kaplamada metalik tabana katkı maddesi ve güçlendirici olarak ilave edilen ve araştırmacılar tarafından günümüzde dikkate alınan bir malzemedir. Nano elmas sahip olduğu alışılmamış birkaç özelliği ile bilinen katkı maddelerinden farklılık göstermektedir. Nano elmas parçacıklar geniş özel yüzeye sahiptirler (450 m^2/g üzeri), son derece küçük boyutludurlar (6-7nm), neredeyse oval veya daire seklindedirler ve yüksek yüzey enerjileri vardır [22].

Krom kaplama kalınlığı genellikle 200-500 μm boyutlarındadır. Maliyeti yüksek olan kalın krom kaplamanın, kalınlığını azaltmak ve fiziko kimyasal özelliklerini artırmak için nano elmas (NE) parçacıklar ilave edilerek kompozit kaplama elde edilir [23]. Elmas veya elmas benzeri katkı maddeleri 6 değerlikli krom banyosuna eklendiğinde, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl iletkenliği, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek elektriksel direnci nedeni ile iyi sonuçlar elde edilir [24]. Kaplama çözeltisine nano elmas ilavesinin 5g/l ile 40 g/l arasında olduğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Elmasın yüksek sertlik ve aşınma direncinden dolayı, kesici takımlara uygulanan elmas krom kaplama geniş kullanım alanı bulmuştur. Nano elmas takviyeli elektrokaplama, sentetik nano elmas üretimi sayesinde daha ekonomik olmuş ve daha geniş alanda kullanılmaya başlanmıştır [23].

Bu tez kapsamında, bölüm 2'de literatür taraması, bölüm 3'te toz metalurjisi, bölüm 4'te korozyon, bölüm 5'te kaplama, bölüm 6'da deneysel çalışmalar bölüm 7'de deneysel bulgular ve yorum, bölüm 8'de bulguların değerlendirilmesi ve bölüm 9'da sonuç ve öneriler kısımları sunulmuştur.

2.LİTERATÜR TARAMASI

TM yöntemi, çok sayıda malzeme ve bitmiş ürün için, diğer imal usulleri yöntemleriyle rekabet etmekte ve üretilen ürünün, yüksek hassasiyeti, döküm ve işlenmiş yarı mamül ürünlerin gerektirdiği imalat işlemlerine ihtiyaç duymamaktadır. Üretilen parçaların maliyetinin düşük olması ve çevreye duyarlı olmaları avantaj oluşturmaktadır [25]. Ürünlerde farklı sıkıştırma basınçlarının etkisiyle oluşan gözenekler, malzemelerin korozyon direncini ve mekanik özelliklerini azaltıcı etki yapmaktadırlar. Bu nedenle toz metal malzemelere farklı bitirme işlemleri uygulanmaktadır. Elektrokaplama sert yüzey elde edilmesi, yorulma dayanımını artırmak, parça görünümünü iyileştirmek, korozyon ve aşınma direncini artırmak amacıyla toz metal parçalara uygulanan bitirme işlemlerindendir [9].

Elektrolitik krom kaplamalar, yüksek sertlik, yüksek korozyon ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı gibi avantajları nedeni ile tercih edilmektedir. Bunun yanında çevresel faktörlerin etkisi, yapıdaki mikro çatlaklardan kaynaklanan korozyon direncinin azalması, kaplama kalınlığının eş dağılım göstermemesi ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajlar nedeni ile alternatif malzeme ve yeni tasarımlar üzerinde çalışılmaktadır [26]. Elektrolitik krom kaplamaya nano elmas takviyesi, krom kaplamayı iyileştirme çalışmalarına örnek olarak gösterilebilir. Nano elmas, kaplamanın kimyasal ve mekanik özelliklerini (sertlik, aşınma direnci, korozyon direnci, kaplama kalınlığı vb.) artırmaktadır [27].

Matik, toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiş atomize demir tozuna (Höganas ASC 100.29) %0,5 oranında bağlayıcı ilave etmiş, 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa ve 500 MPa basınçlarda sıkıştırmış ve 4x11x66 mm boyutlarında parçalar üretmiştir. 1100 Cº de ve 45 dakika süre ile argon atmosferinde sinterlemiş, sırasıyla %28, %21, %14, %9 ve %5 oranlarında gözenekli parçalar elde edilmiştir. Parçaları akımsız nikel kaplama ile kaplamıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda, TM ile üretilen malzemelerin rahatlıkla kaplanabildiği ve gözeneklilik miktarının artması ile kaplama malzeme miktarında artış olduğu fakat kaplama kalitesinde düşme olduğu görülmüştür. Toz metal parçaların gözenekli yapısı kimyasal temizleme yöntemlerinin uygulamasını sınırlamaktadır. Kimyasal temizleme yöntemi gözeneklerdeki kalıntıları gidermekte yetersiz kalmakta ve kimyasalın gözeneklerden parça içine nüfuzu sonucu parça içerisinde korozyona sebebiyet verebildiği sonucuna varılmış. Mekanik temizlemede yağ, kir ve SiC 'ün gözeneklere

girmesi söz konusu olmuştur. Kaplamanın yüzeye daha iyi yapışması ve kaplama kalitesini artırmak amacı ile yüzey temizlemesinin vakumlu bir ortamda yapılması yüzeylere kaplamanın özelliğini bozmayacak şekilde plastik ya da metal emdirilmesi önerisinde bulunulmuştur. Kimyasalların saflık oranlarının kaplama bileşimini önemli ölçüde etkilediği için kaplama işlemi için patentli satılan çözeltilerin kullanılması tavsiye edilmiştir [28].

Özkara, toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiş Höganas ABC 100.30 saf demir tozunu %0,98 oranında kanalube ile yağlamıştır. Farklı gözeneklilik oranlarını sağlaması için 150 MPa, 200 MPa ve 250 MPa basınç altında 10x10x66 mm boyutunda numune elde edilmiştir. Kaplama işlemi nikel kaplama banyosunda 30 dakika kaplanmış ve kaplama kalınlığı 30 μm elde edilmiştir. Sonuçta düşük gözenekli numunelerde kaplama kalitesinin iyi olduğu, yüksek gözenekli numunelerde kaplama kalitesinin yetersiz olduğu bulguları bulunmuştur. Kaplama miktarı gözenekli malzemelerde az da olsa artmasına rağmen yüzeye açık gözeneklerin önemli bir kısmının iyi temizlenemediği ve bu nedenle kaplama kalitesini düşürdüğü gözleniştir. Gözeneklere düşük ergime sıcaklıklı metal veya plastik gibi bir maddenin emdirilmesinin, hem kaplama kalitesi hem de yorulma ömrünü artıracağı belirtilmiştir [29].

Koçanaoğulları, toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiş farklı oranda karbon içeren toz karışımları olan Höganas tozlarını 4,5 ton/cm^2 basınçta sıkıştırmıştır. 1130 Cº sıcaklıkta 30 dakika sinterleme işlemine tabi tutmuş aynı soğuma hızı ve atmosfer altında oda sıcaklığına soğutmuştur. Numuneler yüzeyleri kaplama için kimyasal olarak temizlendikten sonra farklı sıcaklık ve sürelerde alüminyum ile kaplanmıştır. Kaplamasız numunelere sertlik ölçümü, yüzey pürüzlülüğü testleri yapılmış, kaplamalı ve kaplamasız numunelerin mikro yapı incelemeleri ve korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon testi ASCOTT marka korozyon test cihazı içinde 35 Cº sıcaklıkta %5'lik NaCl çözeltisi püskürtülerek 24, 72, 120, 168 saat aralıklarla yapılmıştır. Numunelerin kütle kaybı hesaplanmış ve yüzeydeki korozyon ilerlemesi ve yüzeyden içeri doğru korozyon ilerlemesi mikroyapı görüntüsü ile gözlenmiştir. Sonuç olarak aynı üretim koşullarında elde edilen toz metal içerisindeki karbon oranının artmasına bağlı olarak, sertlik değerlerinde ise belirgin bir şekilde artış olduğu görülmüştür. Bu numunelerin yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde belirgin bir değişim görülmemiş ve kimyasal bileşimin korozyon üzerinde belirgin etkisi gözlenmemiştir. Kaplama öncesi yüzey hazırlama işlemlerinin

kaplama özellikleri üzerinde doğrudan etkisi görülmüştür. Kaplanmış toz metal numunelerinde korozyon sonrası elde edilen yüzey ve içyapı görüntülerinde yüzeyde çukurcuk tipi korozyon oluştuğu ve içe doğru kılcal çatlaklar halinde nüfuz ettiği belirlenmiştir [30].

Köksal, Çulha, Türkmen ve Mol, çalışmalarında Höganas şirketinden temin edilen demir esaslı %0,01, %0,21, %0,41, %0,76 oranlarında karbon içeren metal tozları gözeneklilik oranları farklılık içermeyecek şekilde 4,5 ton/cm^2 basınç ile preslemiş ve 1130 Cº sıcaklıkta 30 dakika sinterlenmiştir. Kaplama öncesi numuneler kimyasal temizlemeye tabi tutulmuş, numuneler elektrolitik olarak Zn-Co kaplanmıştır. Kaplamalı ve kaplamasız toz metal numuneler 48, 144 ve 240 saat süre zarfında % 20 yoğunluklu NaCl çözeltisinde korozyon testine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak numunelere elektrolitik Zn-Co kaplama başarı ile yapılmıştır. Kaplamalı numunelerin korozyon direncinin kaplamasız numunelere göre daha iyi olduğu numunelerdeki ağırlık değişimi ve mikroyapı fotoğraflarından anlaşılmıştır [19].

Kandavel, Chandramouli ve Karthikeyan, atomizasyon yöntemi ile üretilen Fe-% 0,5 C, Fe-%0,5 C-%2 Cu, Fe -%0,5 C-%2 Cu-%2 Mo, Fe-%0,5 C-%2 Cu-% 2 Mo-%2Ti toz metal malzemeleri hidrolik preste sıkıştırmış ve 1000±10 Cº hassasiyetinde sinterleme fırınında nitrojen atmosferinde 120 dakika sinterlemişlerdir. Mekanik olarak temizlenip parlatıldıktan ve asetona batırılıp 105 Cº sıcaklıkta fırında kurutulduktan sonra ASTM G31 standardına göre %18 yoğunluklu HCl çözeltisi içerisine daldırılıp 25 saat korozyon testine tabi tutulmuştur. Korozyon testinde aşınmış numunelerin ağırlık kayıpları ASTM G1 standardına göre hesaplanmış, korozyon hızları bulunmuştur. Sonuç olarak, sinterlenmiş çeliklerdeki gözenekliliğin korozyon üzerindeki etkisi alaşım elementlerinin korozyon üzerindeki etkisinden daha az olduğunu bulmuşlardır. Gözeneklerin mevcudiyeti bölgesel korozyon saldırılarına neden olmaktadır. Gözenekli alanlar korozyonun başlangıcı olan yüksek enerjili alanlardır. Sinterlenmiş çeliklerdeki gözeneklerin korozyon direnci üzerindeki negatif etkisini, Cu, Mo ve Ti gibi alaşım elementlerinin eklenmesi dikkate değer bir şekilde azalttığı bulunmuştur. Cu, Mo ve Ti elementlerinin asit yüzey korozyonunu dikkate değer bir şekilde engellediği gözlenmiştir. Bakır alaşımlı toz metal çeliklerinde bakırın ferrit-perlit tanecikleri arasına hapis olması korozyon hızını ciddi ölçüde azaltmakta, molibden alaşımının çelikte olması molibden karbürlerin tane

sınırlarına girmesi korozyon direncini artırmaktadır. Ti benzer özellik göstermiş ve korozyon direncini artırdığı bulunmuştur [31].

Uygur, çalışmasında su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş, Höganas ve BMC firmalarından temin edilen farklı oranlarda Fe-Cu-C, ferromangan ve grafit tozları karıştırılarak Fe-Cu-C-Mn parçaları toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. 300 MPa ve 500 MPa basınçta 65x10x10 ölçülerindeki numuneler üretilmiş, 1120 ºC ve 30 dakika süre ile sinterlenmiştir. Presleme basıncındaki düşüş, malzeme yoğunluğunda önemli azalmalara neden olmuş gözenek miktarını artırmıştır. Yüksek presleme miktarının malzeme içerisindeki gözenek miktarını düşürdüğü gözlenmiş ve presleme basıncının 500 MPa'dan düşük olmaması gerektiği belirtilmiştir. Demir esaslı tozlara karbon, bakırın ve manganın katılması toz metalurjisi ile üretilen malzemelerin hem sertliğini hem de mukavemetini artırmıştır. Sertlik değerindeki artışın demir içerisindeki karbon miktarının fazla olmasından dolayı mikro yapıda oluşan perlitik faz oranının artmasından kaynaklandığı, ayrıca manganın mikro yapıda oluşturacağı katı çözeltinin etkisiyle sertliğin arttığı belirtilmiştir [32].

Etaat, Emamy, Ghambari ve Fadaei kimyasal kompozisyonu Fe-%1 Mn-%0,6 C-0, %5 Cu olan atomizasyon yöntemi ile üretilmiş demir tozu, katı yağlayıcı %1 çinko stearat ile karıştırılmıştır. Farklı relatif yoğunluklar (wt.%91, wt.%87 ve wt. %70) elde edilerek, yüzük şeklinde sıkıştırılan malzemeler 1120ºC 30 dakika sinterleme fırınında sinterlenmiştir. Elektrolitin açık gözeneklerden içeri nüfuz etmesi, korozyon başlangıcına ve kaplama yapışmasını engellemeye sebep olabileceği için, kaplama öncesi 3 çeşit yüzey işlemi uygulanmıştır. Toz metal parçalara buhar işlemi, bakır infiltrasyonu ve reçine emdirme uygulanmıştır. Elektrokaplama yöntemi ile nikel kaplanmıştır. Ortalama 40 µm kalınlığında kaplama elde edilmiştir. Kaplamalı ve kaplamasız numunelere ASTM 117 (%5 NaCl, 35ºC) ve ASTM G5-94 standartlarına göre %3 NaCl çözeltisinde korozyon testleri yapılmıştır. Özellikle düşük yoğunluklu malzemelerde açık gözenekler, temizleme banyosu ve kaplama çözeltisini içerisine hapsedip korozyon oranını hızlandırmaktadır. Bu nedenle ön yüzey işlemi yapılmıştır. Tuz sisi testinde, buhar ön işlemi yapılmış numune, en iyi korozyon direnci göstermiş, bunu yüzeydeki ince Fe_3O_4 katmanından dolayı olduğu düşünülmüştür. Bununla birlikte reçine emdirilen numunelerin korozyon direnci, bakır infiltrasyon yapılmış veya ön işlem yapılmamış numunelerden daha iyidir. Tafel

ekstrapolasyonu testi buhar işlemi ve reçine emdirilmiş kaplanmış numunelerin korozyon direncinin, daha iyi olduğunu doğrulamaktadır [14].

Alemdağ, banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğunun, Fe37 çelik parçası üzerine yapılan sert ve dekoratif Cr kaplamalara etkisini araştırmış, kaplamasız, sert krom kaplı ve dekoratif krom kaplı malzemelerin korozyon direncini incelemiştir. Her iki kaplamada kaplama hızı artan banyo sıcaklığı ile azalmakta, artan kaplama yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Sert krom kaplamanın ince taneli bir yapıda olduğu, banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğunun tane boyutu üzerinde fazla etkili olmadığı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık ve düşük akım yoğunluklarında yapılan kaplamalar yumuşak, düşük sıcaklık ve yüksek akım yoğunluğunda yapılan kaplamalar nispeten sert olmaktadır. %1 HCl çözeltisinde daldırma korozyon deneyi sonucu krom kaplanan numunelerin korozyon direncinin kaplanmayan numunelere göre daha iyi olduğu bulgusu elde edilmiştir. Düşük banyo sıcaklıklarında ve akım yoğunluklarında yapılan sert krom kaplamalarda çatlak oluşturmaktadır, ancak banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğu arttıkça çatlak sayısının azaldığı gözlenmiştir. Sert krom kaplamanın çatlaklı bir yapı oluşturması, dekoratif krom kaplamanın çatlaksız olması korozyon direncinin dekoratif kaplamada daha iyi olmasına sebep olmuştur [21].

Atabay, havacılık uygulamalarında krom kaplama alternatiflerini araştırmış, akımsız nikel ve termal sprey kaplamaların özelliklerinde iyileşme sağlamak amacı ile modifikasyonlar yapılması ile elde edilen kaplamaların pürüzlülük, sertlik ölçümleri, aşınma, tuz elektrokimyasal ve daldırma testleri yapılmıştır. Alternatif kaplamalarda en olumlu sonuçlar HVOF kaplamada elde edilmiştir. Mikro yapı resimleri incelendiğinde krom ve akımsız nikel kaplamaların daha dolu, ana metal ile arasında iyi bir bağ oluşturacak şekilde ve düzgün, homojen, porozitesiz olduğu görülmüştür. Düşük konsantrasyonda kısa süreli uygulanan korozyon testlerinde en düşük korozyon akım yoğunluğunun akımsız nikele ait olduğu, daha yüksek konsantrasyonda ve daha uzun süreli korozyon testlerinde termal sprey kaplamaların korozyona karşı dirençli olduğu görülmüştür [26].

Tubun, 5 nm boyutunda ultra saçınımlı (UDD) nano elmas tozunu akımsız Ni-B çözeltisine eklenmiştir. Nano elmasın geniş yüzey alanı çözelti kararlılığını olumlu yönde etkilemiştir. Nano elmas parçacıkların kaplama yüzeyinde homojen dağılmasını sağlamak için çözeltiye anyonik, katyonik, naniyonik aktif maddeler katmıştır. Akımsız Ni-B kaplamanın, yüksek sertlik ve yüksek aşınma direncinde iyileşme sağlanmıştır. St 37 çelik numunelere kaplama

yapıldıktan sonra, kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Kaplanan numunelerin ısıl işlem (385^0C, 1,5 saat) ve sonrası mikrosertliği değerleri ölçülmüş ısıl işlem sertlik değerini %33 artırmıştır. Ni-B kaplamaların yüzeyde yağlayıcı etkisi oluşturduğu görülmüş, yüzeylerin pürüzlülük kat sayısı düşerken, aşınma direncinde artış görülmüştür. Nano elmas içeren kompozit kaplamaların aşınma direncinin, St 37 çeliğinden 10 kat, takviyesiz Ni-B kaplamadan 4 kat fazla olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak nano elmas parçacıkların kaplanan yüzeyde dağılımının daha homojen sağlanabildiği takdirde sonuçların daha iyi çıkacağı düşünülmekte, bunun sağlanması için nano elmas parçacıklarının daha iyi ıslanmasını sağlayacak yöntemlerin bulunması ve üzerinde çalışılması gerektiği tavsiye edilmiştir [33].

Lekka, Kouloumbi, Gajo ve Bonaro, çelik üzerine saf Ni elektrokaplama ve Ni-SiC elektrokaplama yapmışlar ve kaplamanın aşınma ve korozyon direncini ölçmüşlerdir. Kaplama karakteristiği SEM de incelenmiş, mikro sertlik deneyleri (Vickers, 0,1 N, 10 sn) aşınma direnci deneyleri, elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ve aşınma korozyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. SiC (boyutu 20 nm) elektrolitin üzerinde çözünmeden asılı durmaktadır. İtalya'da üretilen süspansiyon 20 g/l SiC nano parçacık içermekte ve çözeltiye kaplamadan 1 gün önce katılmıştır. Anot olarak saf nikel kullanılmış, banyo sıcaklığı 40ºC ve 50ºC arasında değerlerde, bütün durumlarda akım yoğunluğu 1,5 A/dm^2 alınmıştır. ASTM B 117 standardına göre tuz püskürtme kabininde 35 gün deneye tabi tutulmuştur. Ölçümler elektrotu daldırdıktan hemen sonra başlamış ve korozyon oluşumları başlayana kadar 1-1,5 saat devam etmiştir. SEM'de yapılan incelemede Ni-SiC elektro kaplamanın saf nikel kaplamaya göre daha sıkı, daha küçük ve dairesel Ni tanecikleri ile kaplandığı görülmektedir. Kaplama kalınlıkları 20 μm ölçülmüştür. SEM ile görülemeyen SiC nano parçacıklarının TEM ile görülmesi amaçlanmıştır. Saf nikel kaplamanın mikro sertlik değeri 270±11 kg/mm^2, kompozit kaplamanın sertlik değeri 356±10 kg/mm^2 bulunmuştur. Buna göre sertlik %30 kadar iyileşmiştir. Tuz testi kabininde 20. gününden numuneler üzerindeki korozyon ürünleri karşılaştırıldığında kompozit kaplamada %1 oranında, saf nikel kaplamada %6,5 olduğu görülmüştür. 35 günün sonunda pas tabakasının kompozit kaplama için %4,8, saf nikel kaplama için %11,5 olduğu görülmüştür. EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) ölçümleri de Ni-SiC kompozit korozyon direncinin, Ni kaplamanın korozyon direncinden daha yüksek olduğunu kanıtlamışlardır [34].

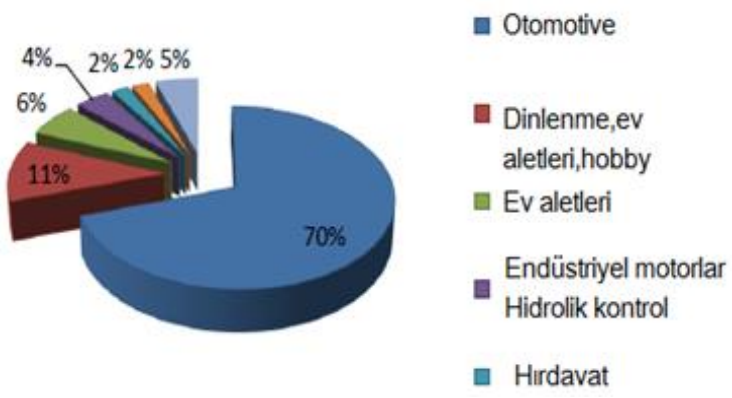
Juneghani, Farzam, ve Zohdirad, AISI 1020 çeliğini saf Cr ve Cr-SiC nano kompozit kaplama ile kaplamışlardır. Kaplama parametrelerinden akım, banyoya eklenen SiC miktarı ve karıştırma hızı değerleri değiştirilerek, polarizasyon, EIS ve sertlik testleri ile kaplama incelenmiştir. 50 nm boyutundaki SiC parçacıkları 0-25 g/l oranında katılmış. Kaplama solüsyonu oranı CrO_3 250g/l, H_2SO_4 25 g/l kullanılmıştır. 50ºC sabit sıcaklıkta akım yoğunluğu 27/36 A/dm^2 aralığında kaplama yapılmıştır. Mikro sertlik testi 0,49 N 30 sn uygulanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS testinde Cr ve Cr-SiC kaplamaların 0,05 mol/L HCl, 1 mol NaOH ve 3,5%NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında sırasıyla yapılmış, korozyon akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve polarizasyon direnci hesaplanmıştır. %3,5 NaCl çözeltisinde saf Cr kaplamanın korozyon potansiyelini (E_{kor}) -637 mV, korozyon hızı $62x10^{-5}$ mm/yıl bulmuşlardır. Cr-20g/l SiC nano kompozit kaplamanın korozyon potansiyelini (E_{kor}) -550 mV, $8x10^{-5}$ mm/yıl bulmuşlardır. 0,05 mol/L H_2SO_4 çözeltisinde saf Cr kaplamanın korozyon potansiyelini (E_{kor}) -527 mV, korozyon hızı $1520x10^{-5}$ mm/yıl bulmuşlardır. Cr-20g/l SiC nano kompozit kaplamanın korozyon potansiyelini (E_{kor}) -358 mV, $38x10^{-5}$ mm/yıl bulmuşlardır. Kaplama banyosunda karıştırma hızının katot yüzeyine taşınan SiC parçacıklarının kütle fraksiyonunu güçlü bir şekilde etkilediğini bulmuşlardır. Saf krom kaplamada sertlik değeri 1050 Hv, Cr-20g/l SiC kaplamasında sertlik değerini 1225 HV bulmuşlardır. Solüsyona eklenen SiC miktarı arttıkça, kaplamanın sertlik değerinin ve korozyon direncinin arttığını kanıtlamışlardır. Cr-SiC kompozit kaplamanın sertliğinin dispersiyon sertleşmesi ile arttığını ve korozyon direncini kusurların başlangıcında veya gelişmesinde SiC parçacıklarının inert fiziksel bariyer gibi davranması ile açıklamışlardır [15].

Gıdıkova ve diğerleri, CrO_3'ün asidik çözeltisinde C45 çeliğini elektrokimyasal olarak nano elmas takviyeli krom kaplamışlardır. Kaplama süresi 45 dakika, kaplama sıcaklığı 50^0C'dir. Çalışmalarında akım yoğunluğunu 35-80 A/dm^2 değerleri arasında ve nano elmas parçacık konsantresi 0,6-42 g/l değerleri arasında değiştirilmiştir. Patlama sentezlemesinden elde edilen nano elmas parçacık boyutları 10-50 nm civarındadır. Krom kazanımı, kaplama kalınlığı hesaplanmış mikroyapı ve mikro sertlik değerleri ölçülmüştür. Katottaki krom kazanımı (birikmiş krom miktarı) akım yoğunluğu ve nano elmas derişimi arttıkça artmaktadır. Kaplamanın kesintisiz olarak çeliğe kaplanmış ve genel olarak homojen olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı, kaplama işlemi devam ederken ve sabit akım yoğunluğunda, elmas nano parçacık derişimi (NE oranı: 0g/l, 0,6g/l, 10g/l, 25g/l, 42g/l) arttıkça artmaktadır. Metalografik incelemede 25 g/l veya daha fazla nano elmas

derişimi olan kaplanmış numunelerde, çelik içerisinde krom kaplamaya komşu, saf krom ile çevrili çelik tanecikleri gözlenmiştir. Akım yoğunluğunun kaplamanın mikro sertliğini önemli bir oranda etkilemediği gözlenmiştir. Nano elmas parçacık derişimi artıkça kaplamanın sertlik değeri arttığı, 42g/l olan çözeltiden elde edilen kaplamanın mikro sertliğinin 1100 kg/mm^2 olduğu görülmüştür. Bu değerin aynı kaplama koşullarında saf krom kaplamanın sertlik değerinden 2 kat, kaplanmamış çeliğin sertlik değerinden 8 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir. Ayrıca krom kaplamaya yakın olan çeliğin mikro sertliğinin de arttığı gözlenmiştir [27].

3.TOZ METALURJİSİ

TM farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip metal tozlarını sağlam, hassas ve yüksek performanslı makine parçalarına dönüştürmesinden dolayı, üretilen parçaların özellikleri çok küçük toleranslarda kontrol edilebilmektedir. Bu özelliği ile çoğu döküm yönteminden daha avantajlıdır. TM nispeten düşük enerji tüketimine, yüksek malzeme kullanımına ve düşük maliyete sahip otomatikleşmiş işlemleri verimlice kullanır [35]. Şekil 3.1'de toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin farklı uygulama alanlarının oranları görülmektedir. Üretimin %70'ini otomotiv, geriye kalan kısmı; ev aletleri, endüstriyel hidrolik, motor ve hırdavat oluşturmaktadır.



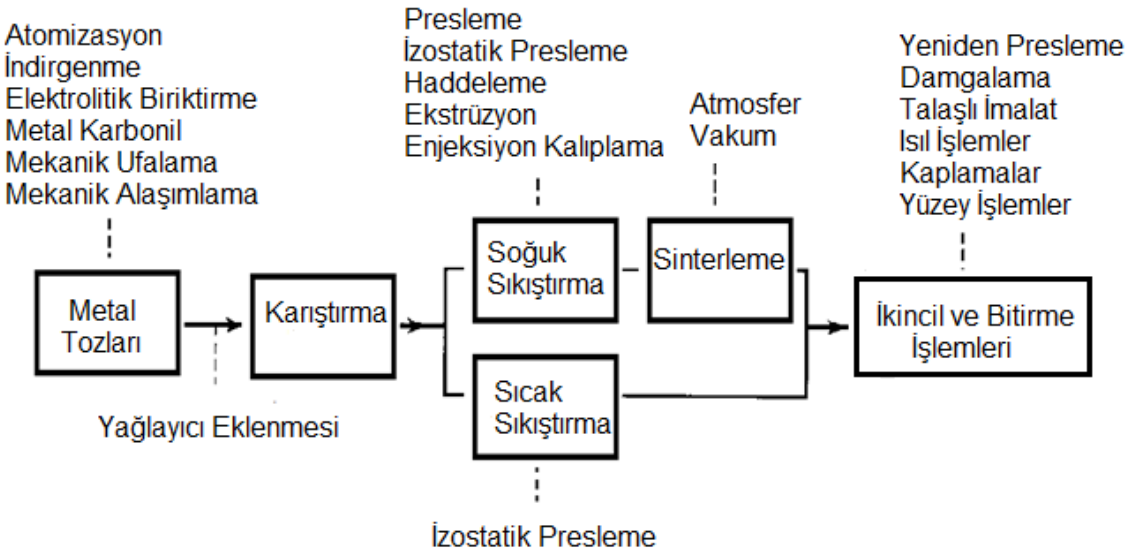
Şekil 3.1. Toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin farklı uygulama alanlarının oranları [11]

Toz metalurjisi ile çok az ek işlem gerektiren veya hiç ek işlem gerektirmeyen parçaların seri üretimi mümkündür. Toz metalürjisinde başlangıçtaki tozun %97 si parçaya dönüştürüldüğü için fire malzemesi çok düşüktür. Bu sayede, bu yöntem yolluk sistemi ve besleyicilerin hurdaya ayrıldığı döküm yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Toz metalürjisinde başlangıç malzemesinin doğası gereği istenen düzeyde gözenek ihtiva eden parçalar üretilebilmektedir. Bu özellik sayesinde filtreler, yağlamalı yataklar ve dişliler gibi gözenekli metal parçalar üretilebilmektedir.

TM ile şekillendirme işlemlerinin dezavantajları da vardır. Toleransların talaş kaldırma yöntemine göre kaba olması, üretilen parçaların mekanik özelliklerinin bazı özel işlemler yapılmadıkça normal malzemelerden düşük olması, takımların, preslerin ve sinter teçhizatlarının maliyetlerinin çok yüksek olup ve metal tozlarının pahalı olması bazı

dezavantajlarıdır. Metal tozlarının kalıp içerisinde akışkanlığı sınırlıdır. Presleme sonrası kalıptan parçayı kolayca çıkarabilmek için önlem almak gerekmekte bu da üretilebilecek parça geometrisini sınırlamaktadır. Yoğunluğun parça kesiti boyunca, özellikle karmaşık şekilli parçalarda, değişken olması problem olmaktadır [5].

Toz Metalurjisi teknolojileri; parçacıkları (toz) üretir, bunların özelliklerini kontrol eder, istenilen şekillere sıkıştırır ve belirli bir sıcaklığa ısıtıp; parçacıklar arasında bağ oluşturarak güçlü bir ürüne dönüştürür. Toz metalurjisi üretim yöntemlerini gösteren şema Şekil 3.2'de gösterilmiştir [18].

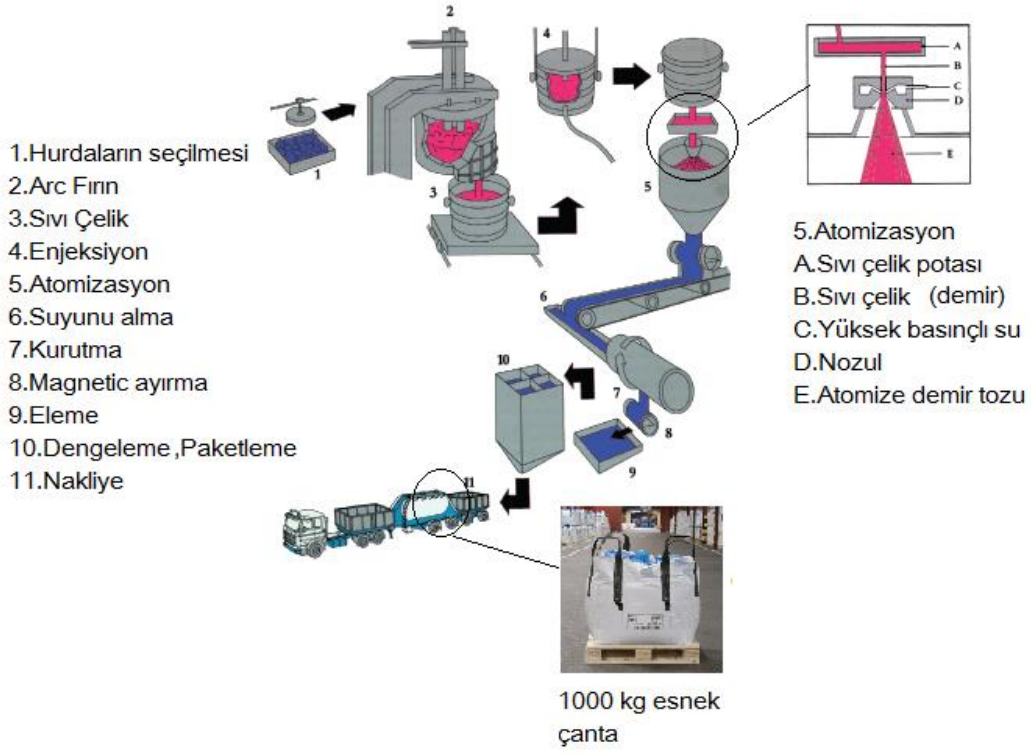


Şekil 3.2. Toz metalurjisi üretim yöntemleri [2]

3.1. Metal Tozlarının Üretimi

Toz üretiminde kullanılan ana yöntemler mekanik öğütme, kimyasal tepkime, elektrolizle üretim ve atomizasyon yöntemleridir. Demir esaslı tozların üretiminde atomizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomizasyon ergimiş sıvının damlacıklarla parçalanmasına dayanır. Özellikle maliyetin düşük olması istenen çok sayıda malzemenin tozu, su atomizasyonu ile üretilmektedir. Yöntem çoğunlukla metaller alaşımlar ve intermetalikler için kullanılmakla birlikte son zamanlarda polimer ve seramiklere de uygulanmaktadır. Şekil 3.3'te çelik veya demir tozu üretiminde kullanılan su atomizasyonu işlemi örnek olarak gösterilmiştir. Su atomizasyonu yöntemi, 1600 ºC'den düşük

sıcaklıklarda ergiyen az reaktif malzemeler için kullanılmaktadır. Su genellikle birkaç jetten, yüksek basınç ile ergiyik demetine yönlendirilir ve onun parçalanmasını ve hızlı katılaşmasını sağlar. Su atomizasyon işlemi özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [18].

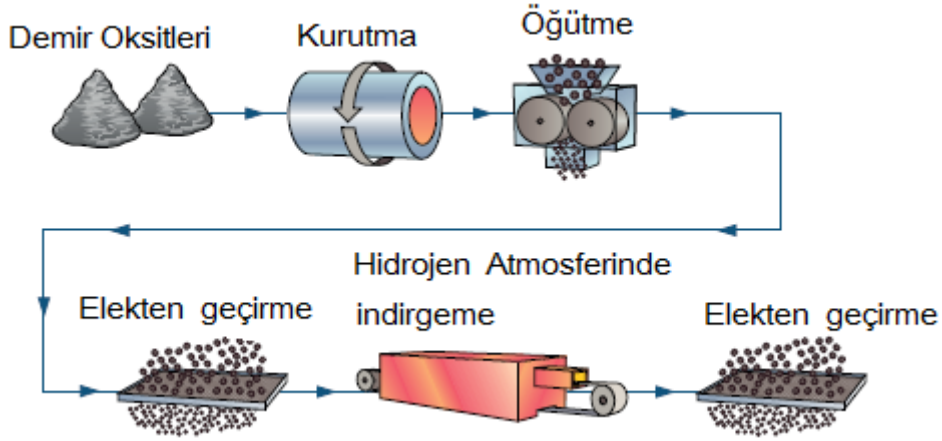


Şekil 3.3. Çelik veya demir tozu üretiminde kullanılan su atomizasyonu işlemi görüntüsü ve basamakları [9]

Çizelge 3.1. Su atomizasyonu işlemi özellikleri [18]

Özellik	Su atomizasyonu
Ortalama parçacık boyutu, µm	150
Parçacık şekli	Nodüler, düzensiz
Topaklanma	Az
Görünür yoğunluk, %	35
Soğuma hızı, ºC/s	10^5
Ayrışma	İhmal edilebilir
Oksit içeriği, ppm	3000
Akışkan basıncı, MPa	14
Akışkan hızı mm/s	100
Verim	Orta

Atomizasyon sonrası oksidasyonu azaltmak için, hidrojen atmosferinde indirgenen demir tozları, yüksek ham mukavemet ve kaliteli gözeneklilik sağlarlar. Hidrojen atmosferinde indirgenmiş demir tozlarının akış şeması Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Hidrojen atmosferinde indirgenmiş demir tozlarının akış şeması [9]

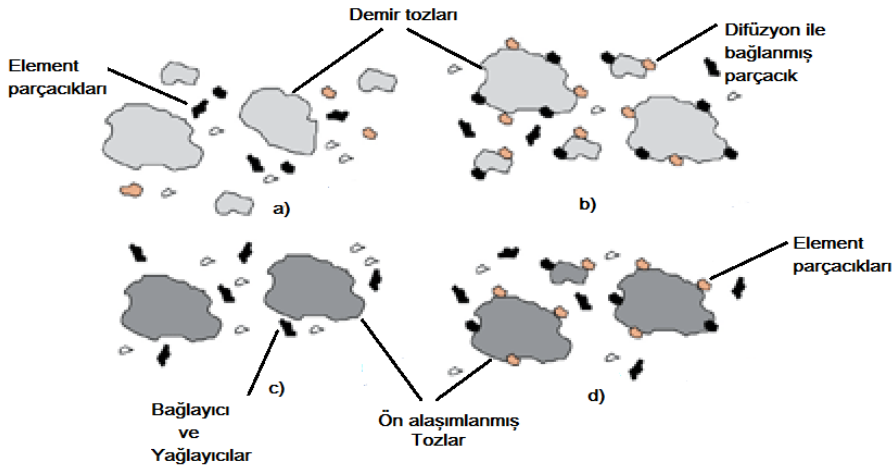
Atomizasyon sonrası oluşan oksidasyonu azaltmak son yıllarda su yerine sentetik yağ kullanılmaktadır. Gaz atomizasyonuna benzerliği olan bu sistem, parçacıkların daha hızlı soğuması ve atomizasyon sıvısının çok daha yüksek verimle hızı, küçük tozlara aktarması gibi farklılıklar içermektedir. Hızlı soğuma nedeniyle parçacık şekli düzensiz ve pürüzlüdür. Atomizasyon öncesi ergiyik sıvılaşma eğrisinin çok üzerine ısıtılırsa daha küresel tozlar elde etmek mümkündür.

Su atomizasyonu işleminde ana kontrol değişkeni basınç olduğu için daha yüksek su basıncı ve daha yüksek su hızı, daha küçük parçacık boyutu elde edilmesini sağlar. Su ve gaz atomizasyonu ile üretilen tozlarda göze çarpan iki önemli fark toz şekli ve saflığıdır. Kirliliğin arzu edilmediği durumlarda atomizasyon sonrasında tozlar daha öncede belirtildiği gibi hidrojen ve vakum altında ısıtılarak temizlenebilir. Isıtma parçacıklar arasında bağ oluşturacağından arkasından öğütme yapılabilir [18].

3.2. Demir Esaslı Tozları Alaşımlama Yöntemi

Toz metal çeliklerde alaşımlama ve alaşımlama yöntemleri çok önemlidir. Her alaşım elementi, sinterleme ve mekanik özelliklere farklı etki sağlamaktadır. Alaşımın mikroyapı

dağılımı homojen veya heterojen olabilir. Farklı yöntemde alaşımlama ile farklı toz karışımları elde edilir. Bu alaşımlama yöntemlerini harmanlama, kısmen alaşımlama (veya difüzyon alaşımlama), ön alaşımlama ve karma olmak üzere dört grupta toplayabiliriz. Şekil 3.5'te demir tozu alaşımlama yöntemleri görülmektedir.



Şekil 3.5. Demir tozu alaşımlama yöntemleri, a) Harmanlama b) Difüzyonla alaşımlama c) Ön alaşımlama d) Karma [4]

3.2.1. Harmanlama

Bu yöntemde, alaşım elementleri baz olarak kullanılan demir tozuna element tozu veya ferro-alaşım tozu olarak katılır. Bu yöntem hem ucuzdur hem de çok kullanılmaktadır [36]. Alaşım elementleri genellikle C, Cu, Ni ve Mo'dir. Bu yöntem sadece karıştırma basamağı içerir. Bu nedenle alaşımları hazırlamak çok kolaydır ve yüksek sıkıştırılabilirlik sağlamaktadır. Fakat homojen bir karışım elde etmek zordur. Sinterleme sırasında parçacıklar arası difüzyon sınırlıdır. Difüzyonun sınırlı olması parçacıkların homojen bir şekilde dağılmalarını engeller ve heterojen bir yapı elde edilir. Bununla birlikte segregasyonu engellemek çok zorlaşır ve bu bir problem haline dönüşür.

3.2.2. Kısmen alaşımlama (difüzyon alaşımlama)

Alaşım elementleri baz demir tozuna difüzyon ile kısmen yayılırlar. Bu tip çelik tozlarının preslenirliği iyidir [36]. Bu alaşımlama heterojen bir mikroyapı oluşturur. Bu heterojen mikroyapı kompozit gibi davranır ve yüksek mukavemetli sinterlenmiş çeliği oluştururlar. Sinterleme sıcaklığı, soğuma hızı ve karbon konsantrasyonu, heterojen mikro yapıyı

etkilemektedir. Difüzyon alaşım tozları tavlama ile üretilmektedir. Bu ısıl işlem indirgenmiş atmosferde yüksek saflıktaki demir tozlarının (veya yüksek sıkıştırılabilir ön alaşım tozlarının) ve elementlerin karışımını artırmak için uygulanır. Bu ısıl işlem sırasında alaşım elementleri demir tozlarının (veya ön alaşımlı tozların) yüzeylerine kısmen nüfuz eder. Demir tozu yüzeyi ile alaşım elementi arasında metalürjik bir bağlanma oluşur. Bu istenilen mekanik performansın ortaya çıkmasına imkân verir [11].

Difüzyon alaşımlama yöntemi ile ince karıştırılmış tozlardaki alaşım tozlarının, homojen karışımdaki bozulma ve segregasyon durumlarını ortadan kaldırmak veya en aza indirmek mümkün olmaktadır. Difüzyon ile sinterlenmiş parçanın bütün özelliklerinin homojenliği, ilave edilen elementlerin minimum segregasyonu sayesinde geliştirilebilir. Alaşım tozu parçacıkları, saf demir tozu parçacıklarının yüzeyine 900 ºC'den düşük sıcaklıkta ve indirgenmiş atmosferde yapılan ısıl işlem sırasında bağlanmaktadır. Bu ısıl işlemde parçacık yüzeyindeki oksit tabakalar ve açık gözenekler azaltılır.

Kısmen ön alaşımlama yöntemindeki elementler, Ni (%1,75-4), Cu (%1,5, 2,0), Mo(%0,5-1,5) (toplam alaşım elementi miktarı %3,5-8) saf halde karıştırılarak kullanılır. Bu tozlar sade sünger esaslı, atomize demir tozları veya molibden üzerine ön alaşımlanmış tozlar olabilir. Bazı difüzyon alaşımlanmış tozlara %2 miktarında bakır veya nikel eklenmesi, boyutsal doğruluk ve sertliğe olumlu etkiler yapmaktadır.

Örnek olarak Ni-Cu-Mo difüzyon alaşım tozları, genellikle % 0,5 C ile karıştırılır ve geniş kapsamda sinterlenmiş parçalar için kullanılır. Otomobil şanzımanında senkronize dişli olarak imal edilebilir. Bu malzeme standart olarak 1120 ºC ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterlendiğinde çok iyi mekanik özellikler sunmasından dolayı eşşizdir. Bunun sebebi heterojen mikro yapıdır ve özellikle mikro yapıda nikelin olması, dağılımı ve karışıma katılan nikelin cinsi heterojen mikro yapıyı oluşturur. Difüzyon alaşımlama tozlarından üretilen sinterlenmiş çelik parçaların, talaşlı imalatı zordur [25].

3.2.3. Ön alaşımlama

Alaşımlı sıvı çelikten atomizasyon ile alaşımlı çelik tozu elde edilir. Kimyasal bileşim ve mikroyapı homojendir. Kompozisyonunda molibden elementi içeren çeliklerden sıkıştırabilirliği çok iyi olan alaşımlı çelik tozları üretilmektedir [36]. Bu yöntemin avantajı

alaşım elementleri her toz parçacığına homojen olarak dağıtılmaktadır. Böylece segregasyon ve homojenleştirme problemleri önlenmiş olur. Elde edilen parçacık düzenli bir şekildedir. Bu alaşımlar için sinterleme sırasında homojenleştirme gerekmemekte, sıkıştırma ve sinterleme sonrası istenilen homojen yapı elde edilmektedir. Ön alaşımlanmış tozlarda, ön alaşım içeriği önemli bir parametredir. Demir tozlarında ön alaşım içeriğinin yüksek olması, harmanlama ve kısmen alaşımlama ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıkıştırılabilirliğe sebep olacaktır. Buda daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşmaya engel olacaktır [11].

Yapısal çeliklerin üretiminde kullanılacak ön alaşımlı tozlar, su atomizasyon yöntemi ile üretilirler. Bu tozların en büyük avantajları, tam homojen matris mikro yapılarının olmasıdır. Ön alaşımlı tozların üretiminde sıkıştırılabilirlikten emin olmak için, ferrit içerisinde düşük sertlik etkisine sahip alaşım elementleri seçilir. Ön alaşımlı tozların sıkıştırılabilirliğinin, sade karbonlu ve harmanlanmış alaşım tozlarının sıkıştırılabilirliği ile karşılaştırılmasında, az miktar düşük olması içerisine katılan alaşım elementlerinin sertleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır [25].

3.2.4. Karma alaşımlama

Ön alaşımlı veya kısmi alaşımlı çelik tozlarına element veya ferro-alaşım tozları ilave edilir. Böylece üretilen toz metal çeliğin mukavemeti ve sertleşebilirliği artırılmış olur. Örnek olarak krom-mangan toz metal çelikleri, yüksek karbonlu ferrokrom ve ferro mangan tozlarının molibden içeren ön alaşımlama yapılmış çeliğe ilavesi ile elde edilir.

3.3. Sinterlenmiş Parçalar İçin Düşük Alaşımlı Çelik tozları

Sinterlenmiş parçalar için düşük alaşımlı çelik tozlarına örnek olarak Astaloy ve Distaloy tozları verilebilir. Sinterleme ile sertleştirme sonrası yüksek mukavemet ve aşınma direnci olan parçalar elde edilir.

3.3.1. Astaloy tozları

Astaloy tozları Höganas firması tarafından su atomizasyonu yöntemi ile üretilmiş ön alaşımlı çelik tozlarıdır. Astaloy çelik tozları, Astaloy 85 Mo, Astaloy Mo, Astaloy CrA ve

Astaloy CrM olmak üzere farklı alaşımlara sahip çelik tozlarıdır. Bu çelik tozlarından sinterleme sonrası orta ve yüksek mukavemetli parçalar elde edilmektedir. Sinterleme ile sertleştirme sonrası yüksek mukavemet ve aşınma direnci olan parçalar elde edilir. Bu tozlardan dişli, senkronizasyon ve yağ pompa parçaları üretilmektedir. Astaloy tozlarının kimyasal, ham ve sinterleme sonrası özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sinterleme özellikleri P=600 MPa, T=1120 ºC, t=30 dak. Atm=90/10 N_2/H_2 dT/dt= 0,8 ºC/s olan Astaloy tozlarının özellikleri [7]

Toz Özellikleri	Atomize ön alaşımlanmış toz sınıfı			
	CrA	CrM	85Mo	Mo
G.Y. , g/cm^3	2,85	2,78	3,00	3,00
Akıcılık, s/50g	27	27	25	25
Toz kimyasal				
Mo, %	-	0,50	0,85	1,50
Ni, %	-	-	-	-
Cu, %	-	-	-	-
Cr, %	1,80	3,00	-	
P, %	-	-	-	-
Ham Yoğunluk 600 MPa, g/cm^3	7,04	6,96	7,15	7,10
HD 600 MPa, N/mm^2	26	15	13	13
Sinterlenmiş özellikleri	.	.	.	.
% C, sinterleme sonrasında	0,60	0,60	0,60	0,60
% Cu	2,00	2,00	2,00	2,00
Sinterleme sonrası Yoğunluk, g/cm^3	6,95	7,05	7,05	7,00
HV10	350	330	330	350
Akma Dayanımı, MPa	920	620	620	810
Çekme Dayanımı, MPa	990	730	730	980
Darbe Enerji, J	15	14	14	16
. Sinter sertleştirme:(dT/dt= 2,5 ºC/s, temperleme 200 ºC, 30 dak. havada)				

3.3.2. Distaloy tozları

Distaloy tozları Höganas firması tarafından su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş çelik tozlarıdır. Distaloy çelik tozları, Distaloy AQ, Distaloy AB, Distaloy AE, Distaloy DC,

Distaloy DH ve Distaloy HP olmak üzere farklı alaşımlara sahip çelik tozlarıdır. Bu çelik tozlarından sinterleme sonrası ve sinterleme ile sertleştirme ile yüksek mukavemetli çelikler elde edilir. Özellikle Distaloy DC ve DH tozlarının sinterleme ile sertleştirme sonrası yüksek mukavemetli aşınma direnci iyi parçalar elde edilir. Parça boyutları hassas ölçülerde elde edilir. Bu tozlardan dişli, senkronize parçalar ve yağ pompaları üretilmektedir. Distaloy tozlarının kimyasal, ham ve sinterleme sonrası özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir [9].

Çizelge 3.3. Sinterleme özellikleri P=600 MPa, T=1120 ºC, t=30 dak. Atm=90/10 N_2/H_2 dT/dt= 0,8 ºC/s olan Distaloy tozlarının özellikleri [7]

Toz Özellikleri	Distaloy Difüzyon alaşımlama yapılmış toz sınıfı					
	AQ	AB	AE	DC	DH	HP
GY, g/cm^3	3,05	3,05	3,05	3,05	3,03	3,08
Akıcılık, s/50g	27	27	27	25	25	25
Toz kimyasal						
Mo, %	0,50	0,50	0,50	1,47	1,47	1,41
Ni, %	0,50	1,75	4,00	2,00		4,00
Cu, %	-	1,50	1,50	-	2,00	2,00
Cr, %	-	-	-	-	-	-
P, %	-	-	-	-	-	-
Ham Yoğunluk 600 MPa, g/cm^3	7,17	7,17	7,18	7,10	7,10	7,08
HD 600 MPa, N/mm^2	13	13	14	13	12	13
Sinterlenmiş özellikleri	..					
% C, sinterleme sonrasında	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
% Cu	-	-	-	-	-	-
Sinterleme sonrası Yoğunluk, g/cm^3	7,13	7,12	7,10	7,10	7,02	7,08
HV10	400	180	200	190	210	250
Akma Dayanımı, MPa	1120	375	420	510	500	530
Çekme Dayanımı, MPa	1130	620	750	720	660	890
Darbe Enerjisi, J	13	27	30	30	14	26

. Sinter sertleştirme:(dT/dt= 2,5 ºC/s, temperleme 200 ºC, 30 dak. Havada)
.. 920 ºC'de sertleştirme C-pot 0,6 %, yağda soğutma 60 ºC, 200 ºC, 60 dak. Temperleme havada

3.4. Sinterlenmiş Demir Esaslı Parçalar

Demir esaslı parçalara, laboratuvar testleri uygulanır, tasarımın uyarlanması yapılır ve prototip ürün üretilir, bu ürünlere fonksiyonel testler uygulanır ve ticari önemine göre ürünün son şekli seçilir. Üretilen örnek parçalar ve özellikleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Çeşitli sinterlenmiş demir esaslı malzemelerin uygulamaları [37]

Kodu	Sinterlenmiş yapısal parçalarının isimleri	Malzeme	Yoğunluk g/cm^3	İmalat işlemlerinin sırası	Ürün Resmi
A	Kayış kasnağı	Demir-Bakır-Karbon	6,6	$P_1 S_1 P_2$	
B	Egzoz boru flanşı	Demir-Fosfor	7,0	$P_1 S_1$	
C	Senkronize dişli göbeği	Demir-Krom-Molibden-Karbon	7,0	$P_1 S_1$ (M)*	
D	Kilit Parçası	Demir- Nikel-Bakır- Molibden-Karbon	6,8	$P_1 S_1$	
E	Piston kolu	Demir- Bakır-Karbon	7,75	$P_1 S_1$ PF M	
F	Planet taşıyıcısı	Demir- Bakır-Karbon	6,8	$P_1 S_1$ (B)	

Çizelge 3.4. (devam) Çeşitli sinterlenmiş demir esaslı malzemelerin uygulamaları [37]

G	Kama lobu	Demir- Krom-Karbon	7,3	P_1 S_1 P_2 HT	
P_1=Sıkışma, S_1=Sinterleme, S_1 (B)=sinter sert lehimleme, P_2=Tekrar presleme, S_2=tekrar sinterleme, M=talaşlı imalat, PF=Toz şekillendirme, HT=ısıl işlem *dişli göbek yüksekliği içi					

3.5. Karbon ve Alaşım Elementleri

Sinterlenmiş yapısal çeliklerde kullanılan alaşım elementleri, uygulanan sinterleme işleminin gereksinimlerine göre iki gruba ayrılır. İlk grup oksijene düşük ilgi gösteren elementlerden oluşur ve fırında özel bir atmosfere ihtiyaçları yoktur. Bunlar: Ni, Cu, Mo ve P elementleridir. Sinterleme sırasında bu elementlerin difüzyonlarının karbon elementine (ara yer katı eriği) göre yavaş olması nedeniyle, merkezde demir olacak şekilde, alaşım elementleri çevresini kuşatırlar ve yeralan katı eriğini oluştururlar. Bunun sonucu demir esaslı toz parçacık, parçada değişken sertliği olan heterojen yapı işlenebilirliği düşürmektedir. Ara yer atomları (karbon) bunun tersi bir şekilde demir kafes içine hızlıca difüzyon olmaktadırlar. Bu homojen yapıdaki mikro yapı kolayca işlenebilir. İkinci grup oksijene yüksek ilgi gösteren; manganez, krom, vanadyum ve silikon elementleri yüksek saflıkta sinterleme atmosferine ihtiyaç duyarlar.

3.5.1. Karbon

Karbonun toz metallere etkisi (bazı saf metaller hariç) sinterleme ile indirgenen element ve bütün toz metal çeliklerinde sertleştirici olmasıdır. Sinterlenmiş yapısal parçaların üretiminde, karbon; demire eklenebilir, element (doğal veya yapay grafit) halinde ön alaşımlanmış toz olarak bulunabilir, karbürlerde bileşik olabilir veya diğer ana alaşımlarda yüksek oranda bulunabilmektedir.

3.5.2. Bakır

Bakır toz metalürjisinde en yaygın kullanılan elementtir. Bakır mukavemet artırıcı özelliğinden dolayı kullanılır (yeralan katı çözeltisi ve çökelti sertleşmesi). Yapısı

genellikle sürekli olmayan sıvı fazı (erime noktası: 1085 ºC) sinterlemede harekete geçer. Sıvı bakır hızlıca parçadaki gözeneklere dolar, demir parçalara kolayca nüfuz eder. Sinterlenmiş parçalarda, ince bakır parçacıkları mukavemet ve sertliğe katkıda bulunur ve bu difüzyon alaşımlanmış çelikler için de geçerlidir.

Karbon, Fe-Cu-C üçlü sisteminde sertleştirici etki yapar ve parça boyutundaki artışın, yayılmasını azaltır. Yüksek karbon ilavesi, bakırın parçanın boyutlarında yaptığı artışı neredeyse tamamen ortadan kaldırır. Bu nedenle Fe-Cu-C alaşımı genellikle imalat parçaları için kullanılmaktadır. Bu hususta diğer sinterlenmiş parçalara göre bakır alaşımlı çelikler, daha iyi talaşlı imalat yapılabilmektedir.

3.5.3. Nikel

Nikel toz metalürjisinde en çok kullanılan ikinci elementtir. Nikel parça boyutlarında sinterleme sırasında çekmeye sebep olur bakırdan farklı davranır ve demirle birlikte yüksek sıcaklıklarda yer alan katı eriği oluşturur. Nikel demir içerisine çok ince toz (karbonil) yapısında ilave edilir ve malzeme minimum 1100 ºC ve daha iyisi 1200 ºC'de sinterlenmelidir [25].

Alaşım elementi olarak nikel; çeliğin sünekliğini düşürmeden dayanımı arttırır. Demir tozuna eklenen nikel miktarı genelde % 2–5 arasında değişir. Nikel tozu pahalıdır fakat küçük komple parçaların üretiminde, eğer hammadde maliyeti bu toza kıyasla önemsiz sayılabilecek kadar düşükse nikel karbonil kullanımı daha ekonomik olmaktadır. Nikelin miktarının belli bir oranın üzerine çıkması sertleşme etkisini azaltmaktadır [38].

3.5.4. Molibden

Molibden, oksitlerinin düşük termodinamik stabilitesi ile güçlü karbür oluşturucu bir elementtir. Bu nedenle sinterlenmiş çeliklerde genellikle karbür oluşturucu element olarak kullanılır. Molibden demir tozuna, element halinde veya ferromolibden olarak genellikle % 0,5 oranında karıştırılır ve karbonun yanında bakır ve nikel ile birleşim oluşturur ve karmaşık alaşım karbürlerini şekillendirir. Ön alaşımlama olarak ta kullanılabilir, çözeltiye çok az katılması bile ferrit içinde katı eriyik yaparak dayanımı artırır. Molibden perlit içindeki karbon miktarını azaltır ve sementit yapıda demir-molibden karbürler oluşturarak

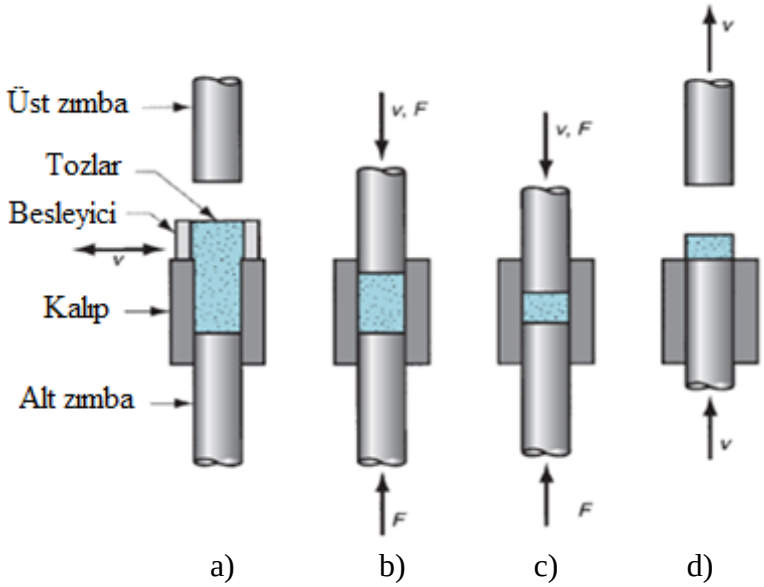
molibden karbür yaparak aşınma direncini artırır. Bu aşınmaz kompozit malzemenin işlenebilirliği oldukça zordur.

3.5.5. MnS

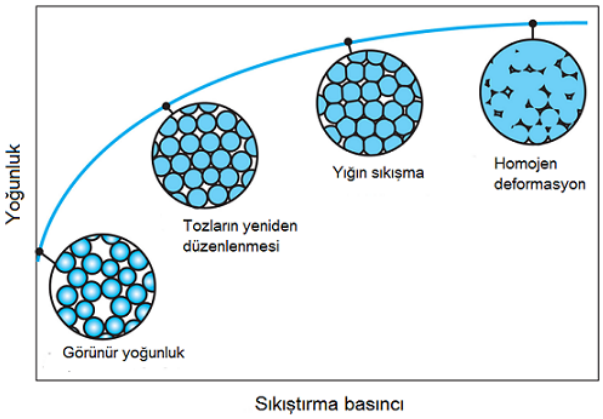
Fe-1,8Ni-Cu-Mo difüzyon alaşımlama çeliklerine % 0,3-0,5 mangan sülfür katılmasının, işlenebilirlikte özel bir rolü vardır. Örnek olarak Distaloy SA alaşımına eklenmesi, işlenebilirliğini artırmaktadır. Mangan sülfür eklenmesinin yoğunluk, çekme mukavemeti ve sertliğe ölçülebilir bir etkisi bulunmamaktadır. MnS ilavesi olmadan malzemelerin talaşlı işlemi çok zayıf kabul edilir. MnS eklenmiş toz metal parçasının talaşlı işlenebilirliği, eklenmemiş toz metal parçasından oldukça fazladır [25].

3.6. Demir Esaslı Tozların Sıkıştırılması

Tozları, en yaygın şekillendirme ve yoğunluk kazandırma yöntemi kalıpta sıkıştırmadır. Bu işlemde karşılıklı hareket eden iki zımba vardır ve bu işleme presleme işlemi denir. Presleme sürecindeki işlem basamakları Şekil 3.6'da ve toz yoğunluğunun basıncın bir fonksiyonu olduğunu gösteren şekil Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Metal tozlarının sıkıştırma işlemi, presleme: a) Kalıp boşluğunun toz ile doldurulması b) Sıkıştırma işlemi başlangıcında üst ve alt zımbaların pozisyonları c) Sıkıştırma sonrası zımbaların pozisyonları ve d) Parçanın çıkarılması [5]



Şekil 3.7. Sıkıştırma işleminde uygulanan basıncın etkisiyle toz yoğunluğunun basıncın bir fonksiyonu olarak değişimi [2]

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi sıkıştırma işleminde uygulanan basınç, başlangıçta tozların daha sıkı bir arada olacak şekilde yeniden düzenlenmesini sağlar. Böylece, tozların kalıba doldurulması esnasında oluşan üst üste binmeler yok edilir, gözenek miktarı azalır ve parçacıklar arası temas noktaları artar. Basınç artırıldığında parçacıklar deforme olur, bu da daha fazla parçacığın temas etmesini sağlayarak parçacıklar arası temas alanını artırır. Bu sayede gözenek hacmi daha da azalır.

Presleme ve kalıptan çıkarma sırasında kalıp duvarları ile toz arasında oluşan sürtünme yoğunluk farklılıkları ve kalıp aşınmasına sebep olur. Sıkıştırma basıncı arttıkça parçanın kalıptan çıkarılması güçleşir ve kalıp aşınmasını azaltmak için yağlayıcılar gereklidir.

Parçanın kalıptan çıkarılma hareketinin başlangıç aşamasında yüksek basınca ihtiyaç vardır ve daha sonra hareketin devamını sağlayan düşük basınç gereklidir. Kalıpların güçlü ve sert olması, bunun yanında preslenmiş parçanın zayıf olmasından dolayı çıkartma sırasında parçada çatlaklar oluşabilir. Dolayısıyla, azami çıkartma gerilmesini, parçanın ham mukavemetinin altında tutacak şartlar oluşturulmalıdır [18].

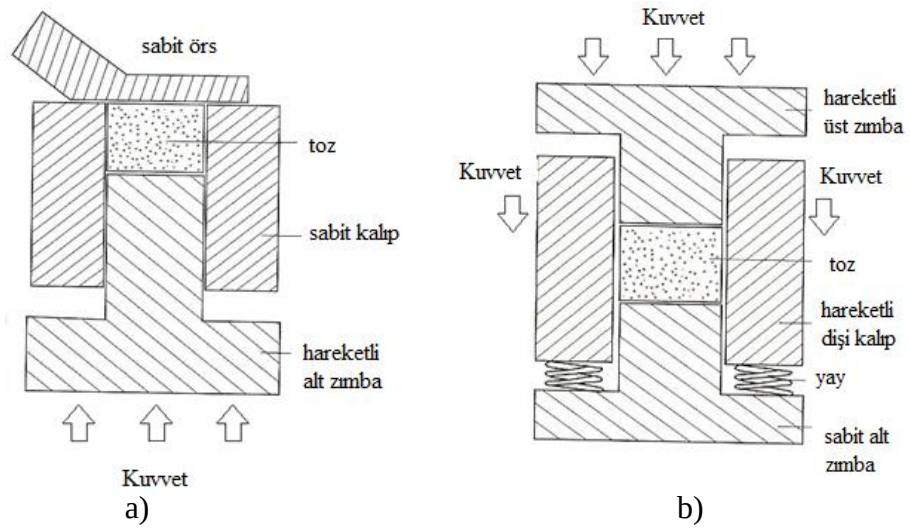
Presleme çevrimi; tozun kalıp boşluğuna beslenmesi, toza basınç uygulanması ve ham parçanın kalıptan çıkartılması işlemlerinden oluşur. Eğer basınç tek bir zımbadan uygulanırsa parça yoğunluk açısından daha az homojendir ve bu işleme tek hareketli presleme denilir. Preslemeden sonra ham parça kalıbın içine mekanik olarak kilitlenmiş durumdadır. Parçayı kalıptan çıkaracak kuvvete çıkarma kuvveti denir.

Örs tipi presleme

En basit halde tek zımba hareket eder, alt zımba ve dişi kalıp sabittir. Düz parçalarda üst zımbanın yerine sabit bir plaka konarak presleme yapılabilir. Alt zımba tozu bir plakayla üst kısmı kapatılmış dişi kalıp içinde sıkıştırmaktadır. Örs tipi presleme basit parçaların çok sayıda üretimi için kullanılmaktadır.

Yüzer dişi kalıplı presleme

Sabit bir alt zımba ve yüzer (hareketli) dişi kalıp ile yapılan preslemedir. Üst zımbaya basınç uygulandıkça, dişi kalıp duvarlarındaki sürtünme kuvveti, dişi kalıbın bir yaya karşı hareketlenmesine sebep olur. Böylece sabit olan alt zımba, dişi kalıbın merkezine doğru relatif hareket yapmış olur. Bu sayede çift hareketli sıkıştırma etkisi sağlanır. Çıkarma için dişi kalıbın sabit zımbaya doğru hareketlenmesi gerekir [18]. Sabit ve yüzer dişi kalıplı pres Şekil 3.8'de görülmektedir.



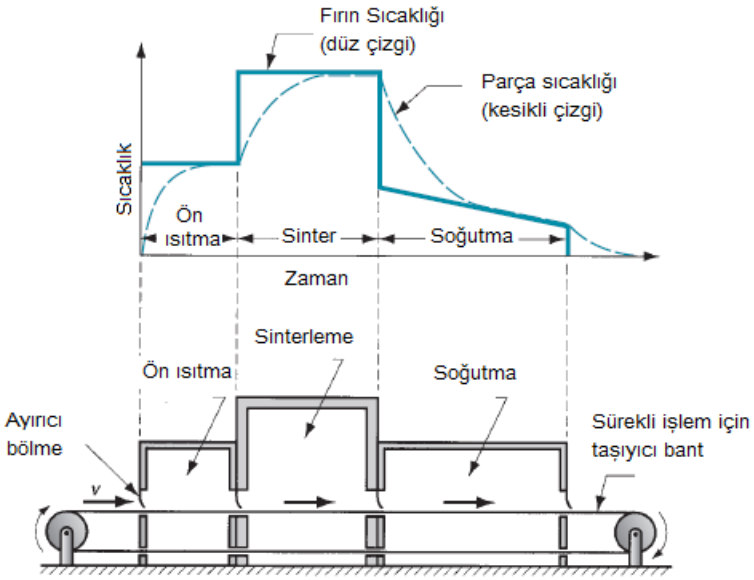
Şekil 3.8. Toz metal sıkıştırma kalıpları a) Sabit ve b) Yüzer dişi kalıplı pres [18]

3.7. Demir Esaslı Tozların Sinterlenmesi

Presleme sonrası elde edilen ham ürünler, kontrollü atmosfer fırınlarında erime noktasından aşağı ve her bir parçacığın bağlanmasını sağlayacak şekilde yeterince yüksek sıcaklıkta ısıtılır. Ham parçalar kolayca kırılabilir ve düşük mukavemetlidir. Sinterlenmiş parçanın parçacıklar arası bağının nitelik ve mukavemeti karmaşık bir mekanizmaya

dayanır. Bu mekanizmalar; difüzyon (kütle transferi), plastik akma, parça içerisinde buharlaşabilen malzeme, tekrar kristalleşme, tane büyümesi ve gözenek küçülmesi (büzülme) olarak sıralanabilir [5].

Klasik sinterleme işleminde, işlem sıcaklıklarında metal erimediğinden katı-hal sinterlemesi veya katı faz sinterlemesi de denir. Sürekli fırınlarda ısıl işlem süreci üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar: 1. yağlayıcı ve bağlayıcıların yakılıp uzaklaştırıldığı ön-ısıtma, 2. sinterleme, 3. soğutmadır. Bu üç aşamalı ısıl işlem süreci Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9. Sinterleme işleminde uygulanan tipik bir ısıl işlem süreci ve sürekli sinterleme fırını[5]

Demir esaslı toz metal parçaların sinterlenmesinde ise belli başlı atmosfer seçenekleri mevcuttur. Bunların ilki hidrojen atmosferidir ve genellikle saf hidrojen olarak kullanılmaktadır. Tabii ki saf hidrojenin yanında az miktarda safsızlıklar olacaktır. En sık kullanılan atmosferlerden bir tanesi de H_2-N_2 atmosferidir. Bu atmosferin farklı yüzdelerde kullanımı son derece yaygındır. Son olarak, demir esaslı toz metal parçaların sinterlenmesinde sıkça kullanılan atmosferlerden biri de doğal gaz atmosferidir. Genellikle endotermik bir reaksiyon sonucu açığa çıkan bu atmosfer özellikle yüksek alaşımlı çeliklerin bantlı fırınlarda sinterlenmesi işleminde kullanılmaktadır [39].

Karışım toz sinterlemesi tam homojenlik sağlamak için uzun sinterleme süresi veya yüksek sinterleme sıcaklığı ya da küçük tozlar gereklidir. Özellikle parçacıklı kompozitler, çözünmeyen tozların karışımı ve sinterleme ile iki fazlı mikro yapı elde edilir [18].

3.8. Toz Metalürjisinde Bitirme İşlemleri

Toz preslenip sinterlendikten sonra, ürünün son şeklini alması için ek işlemler gerekebilir. Bitirme işlemlerinin başarılı bir şekilde yapılması, amaçlanan çalışma koşulları için parçaya yeni biçim vererek değer kazandırır. Bu yaygın bir üretim özelliği ve sinterlenmiş malzemede bir uzmanlık konusudur. Çizelge 3.5'te bitirme işlemlerini ve hangi amaca göre yapıldığını verilmiştir.

Çizelge 3.5. Toz metalürjisi bitirme işlemleri ve amacı [9]

	Bitirme İşlemi	Amaç
Isıl İşlem	İçeri doğru sertleştirme: Östenitleme, su verme, tavlama	Enine kesitinin sertlik ve mukavemetini artırmak
	Çökelti Sertleştirmesi	Sertlik ve mukavemeti artırmak
	Yüzey sertleştirme: -karbürleme -karbonitrürleme -nitrürleme -plazma nitrürleme -nitrokarbonlama -indüksiyon sertleştirmesi	Yüzey sertliğini artırmak
	Tavlama / menevişleme	İç gerilmeleri ortadan kaldırmak için
	Emdirme -polimer ile	Parçaları sızdırmaz yapmak için gaz ve akışkanlar için
	Emdirme -Yağ ile	Parçalara kendinden yağlama özelliği vermek için
Talaşlı İmalat	Talaşlı imalat	Vida açma, oyuk, yiv, özel görünümler için
	Çapak giderme ve temizleme: -tamburlama -titreşimle çapak giderme -aşındırma patlatma -ultrasonik banyo -elektrolitik alkalin	Çapakları almak Parçayı lekelerden, gresten temizlemek
	Birleştirme: -lehimleme -kaynak -diğer yöntemler	Daha karmaşık bir şekilde farklı sinterlenmiş parçaları birleştirmek için

Çizelge 3.5. (devam) Toz metalürjisi bitirme işlemleri ve amacı [9]

Talaşlı İmalat	-dövme ve kaplama: -Bilyalı dövme -Yüzey haddeleme -mekanik kaplama -Elektrokaplama	Sert yüzey elde edilmesi yorulma dayanımını artırmak Parça görünümünü iyileştirmek ve korozyon direncini artırmak
	Korozyon önleme: -buhar işleme -fosfatlama	Parça korozyon ve aşınma direncinin artırılması

3.9. Parça Karakterizasyonu

Toz metal numunenin parça karakterizasyonunda mikro yapı özellikleri, gözenek yapısı, mekanik özellikler, yüzey ile ilgili özellikler (aşınma ve korozyon direnci), elektrik özellikleri, ısıl özellikleri, manyetik özellikler ve optik özellikler araştırılmaktadır.

3.9.1. Gözeneklilik

Hassas toz metalürji parçaları ile döküm ve işlenmiş malzemeler arasındaki en büyük fark TM parçalarının yüksek oranda gözeneklilik içermesidir. Gözeneklilik farklı şekillerde tanımlanabilir. Genellikle kullanılan tanım toplam gözeneklilik, parçanın toplam hacmindeki boşluklu kısımlarıdır. Bu parametre genellikle suyun yer değiştirme yöntemi ile ölçülür.

Gözenek bağlanabilirliği de çok önemlidir. Gözenekler birbirine bağlanabilir veya tek başına kalabilirler. Tam olarak birbiri ile bağlanmış gözenekler, büyük gözenek olarak ortaya çıkar, karmaşık şekilli ve dallanmışlardır. Tek başına olan gözenekler matris içerisinde dağılmışlardır. Pratikte kullanılan açık ve kapalı gözenek tanımları ile birbirine bağlı ve tek başına olan gözenek tanımları tam olarak aynı değildir [40]. Herhangi bir hacimdeki toz karışımında, parçacıklar arasındaki gözenekler açık gözenekler, bir tozun içerisinde yer alan iç boşluklar kapalı gözeneklerdir. Bu tip gözenekler genelde az bulunur ve mevcut olduklarında etkileri düşük seviyededir. Ancak kapalı gözeneklerin varlığı yoğunluğu düşürebilir [5].

Bir başka gözeneklilik tanımı, yüzey gözenekliliğidir. Serbest parçacık yüzeylerinde ve sinterlenmiş parça yüzeyindeki nicel bir parametredir. Yüzey gözenekliliği mukavemet ve

mikroyapı arasındaki ilişkiyi daha doğru bir şekilde izah eder [40]. Otomatik mikroskoplar ile konuma göre gözeneklilik haritalandırılabilir. Optik mikroskop gözenek şeklini inceleme ilk yöntemdir. Optik ve elektron mikroskop teknikleri gözenek yapısının sayısal belirlemesinde, tamamlayıcı görev yapar. Gözenek şekli düzensiz ve değişken olabilir. Taramalı elektron mikroskop, yüzey gözenek yapısının incelenmesi için çok uygundur. Bir başka yöntem ise gözeneklere plastik doldurup ardından dağlama yaparak gözenek şekli incelenebilir.

Karmaşık şekillerde Arşimet suya daldırma tekniği, hacim ve dolaylı olarak yoğunluk ve gözenekliliği ölçmek için kullanılır. Bir katının kaldırma kuvveti hacmi ile orantılıdır. Bundan dolayı, su içinde ve havada ölçülen kütlelerin karşılaştırılması, hacmin bir ölçüsünü verir. Arşimet suya daldırma tekniğinin başarısı, yüzeye açık gözeneklerin doldurularak suyun bu gözeneklere girişine engel olunmasına bağlıdır. Bunun için silikon yağı kullanılabilir [18].

Gözenek yapısı, numunenin zımparalanması, parlatılması ve dağlanması sırasında korunmalıdır. Aşırı parlatmadan kaynaklanan şekil bozulmaları, gözenekler üzerine malzeme sıvanacağından daha az gözeneklilik varmış gibi görüntü verebilir. Bunun yanında dağlama gözenekleri büyüteceğinden, gözenekliliğin olduğundan fazla tahmin edilmesine neden olur. En başarılı yöntem, numunenin hafifçe zımparalanması, parlatılması ve dağlanmasının ardından epoksi emdirilmesi, sonrasında tekrar parlatılması ve optik mikroskopta incelenmesidir.

Gözenek şekli düzensiz ise sinterlenmiş malzemelerin dayanımı düşeceğinden, küresel gözenekler tercih edilir. Malzemedeki sabit bir gözeneklilik değerinde dahi mekanik özelliklerde, gözenek boyutu, gözenek şekli ve gözenek aralığından kaynaklanan değişimler meydana gelir. Mukavemet için yüksek yoğunluklarda mikroyapı daha önemli iken, düşük yoğunluklarda toz parçacıklar arası birleşmenin boyutu sınırlayıcı olmuştur. Gözenekllik mukavemeti düşürdüğü gibi, aynı zamanda sünekliği de kötüleştirir. Düzgün yüzeyli birbirine uzak gözenekler, küçük ancak birbirine yakın gözeneklerden daha az zararlıdır. Genellikle %15'ten daha yüksek gözeneklilik değeri için süneklik oldukça düşüktür.

Gözenekler çekme mukavemetini ve yorulma direncini de düşürme etkisi yaparlar. Bununla birlikte darbe tokluğu ve kırılma tokluğu da gözeneklere çok hassastır.

3.9.2. Sertlik

Sertlik geleneksel malzemelere uygulandığı tarzda, aynı ölçekler kullanılarak, malzeme yüzeyine batırılan bir uç ile ölçülür. Deneylerde uç olarak bilyeler, konik uçlar veya piramitler kullanılır. Rokwell B (HRB, 1,6 mm çaplı bilye, 100 kg yük) genellikle sinterlenmiş çeliklerde, Rokwell C ölçeği (HRC, konik elmas uç, 150 kg yük) tipik olarak daha çok takım çeliklerine ve ısıl işlem görmüş çeliklere uygulanmaktadır. Vickers sertlik değeri (VHN,136 º tepe açılı piramit) gibi diğer ölçekler seramikler, sermetler ve sert metaller gibi malzemelere uygulanır.

Farklı sertlik ölçekleri arasında dönüşümler bulunmakta fakat malzemelerin gözenekli olması hassas sonuç edilmesine engel oluşturur. Gözeneklerin sertliği olmadığından makro sertlik değeri mikro sertlik değerinden daha düşük çıkacaktır [18].

3.9.3. Toz metal malzemelerin korozyon ve oksitlenme direnci

Toz metalürjisinde 2 tip düşük alaşımlı çelik vardır. Bunlar; 1. Hava çelikleri, içerisinde az miktar Cu, Ni ve Cr bulundurur ve atmosferik ortamda daha yapışık oksit tabakası oluşturur, 2. Sertleştirilmiş çelikler, az miktarda Ti ve Mo içermektedir. Yüksek oranda dayanım ve sertlik sağlamaktadır. Geniş uygulama alanı olan düşük alaşımlı çelikler, atmosferik ve kimyasal korozyon saldırılarına karşı duyarlıdırlar.

Toz metalürjisinde elde edilen gözenekli yapılar çevre etkilerine karşı direnci düşürme eğilimi gösterirler. Gözenekli bir malzemede korozyon ve oksitlenme etkileri için daha fazla yüzey alanı vardır. Korozyona neden olan akışkanlarda, gözenekler içindeki tercihli çökelme, zamana bağlı olarak korozyon ürünlerinin birikmesine neden olur. Bölgesel olarak kimyasal yapıdaki bu değişim pil etkisi oluşturarak, dar aralıklarda daha hızlı korozyon etkisi ortaya çıkarır. Bundan dolayı, sinterlenmiş malzemedeki korozyon, orta sevideki gözeneklilikle oldukça hız kazanır. Yüksek yoğunluklarda gözenekler kapalıdır ve zararlı değildir. Düşük yoğunluklarda gözenekler açıktır ve daha iyi dolaşım sağlandığından derişim polarizasyonu daha az problem oluşturur. Ancak bu durumda

yüksek yüzey alanı korozyon hızını artırır. Resim 3.1'de TM ile üretilmiş kilit parçası ve korozyona uğramış hali görülmektedir.



a) b)

Resim 3.1. TM ile üretilmiş kilit parçası a) Korozyon ürünü oluşmamış b) Korozyona uğramış kilit parçası [7]

Toz metal malzemesinde değişen eksenel gerinme ile gözenekler kapatılarak yoğunlaşma sağlanır bu olay korozyon duyarlılığını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bunun aksine çelik malzemelerde yüksek gerinim enerjisi bulunduran deforme olmuş metallerde, korozyon hızı artmaktadır [31]. TM ürünlerinin oksitlenme ve korozyon dirençleri genelde, döküm-dövme eşdeğer malzemelerden daha kötüdür. İyi sinterlenmiş malzemeler en yüksek çevre direncini gösterirler. Korozyon direncini artırmak için, seçilmiş kimyasallar metal tozuna veya sinterlenmiş parçaya ilave edilebilir [18].

4. KOROZYON

Korozyon, metal ve alaşımların ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu tahrip olması şeklinde tanımlanır. Temelde aynı olmalarına rağmen, korozyondan etkilenen parçaların mikro ve makro görünümleri ve performans özelliklerinde oluşan kayıplar arasındaki belirleyici farklar nedeniyle, korozyonu kimyasal ve elektrokimyasal olarak ayırmak mümkündür. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımlarının gaz ortamlar içerisinde oksitlenmesidir (kuru korozyon). Ancak atmosferik havanın sebep olduğu, 'atmosferik korozyon' olarak tanımlanan korozyon bu korozyon tanımının dışındadır. Elektrokimyasal korozyon metal ve alaşımların sulu ortam içinde uğradıkları tahribat olarak adlandırılır (ıslak korozyon). Gerçekte her iki türde elektrokimyasal mekanizma ile oluşmaktadır.

Korozyonun doğrudan veya dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplar, korozyonun önemini belirleyen en önemli göstergedir. Korozyonun bir ülkede sebep olduğu ekonomik kayıpların toplamının, o ülkenin gayri milli gelirinin %6 seviyesinde olduğu belirtilmiştir. Türkiye için bu oranın %4,5 oranında olduğu tahmin edilmektedir. Korozyonunun bedelini oluşturan başlıca giderler, korozyona dirençli malzemeler, yüzey kaplamaları, katodik koruma kurulum ve işletme giderleri, etkisini azaltmak amacı ile korozyona neden olan ortamlara ilave edilen kimyasallar ve işlevini yerine getiremeyecek derece hasar görmüş parçaların yenileri ile değiştirilmeleri olarak sıralanabilir. Büyük bir zorlanma ile oksitlerinden arındırılarak kazanılan metalleri, korozyon yolu ile tekrar oksit haline dönüştürerek kaybetmek, hammadde rezervlerinin daha kısa sürede tüketilmesine sebep olacaktır. Bu nedenle günümüzde en geçerli yaklaşım ürünü koruyarak az üretimle yetinebilmektir [41].

4.1. Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması

Metaldeki elektrokimyasal korozyon, doğal çevre şartlarında: atmosferde, sulu ortamda veya toprakaltında bir metalden diğer bir metale veya metal yüzeyindeki bir bölümden aynı metal yüzeydeki başka bir bölüme olan elektrik akımıdır. Enerji akışının gerçekleşmesi için, her iki nemli iletken ve elektrolitin olması gerekmektedir. Elektrolit

iyon içeren elektrik ileten çözeltidir. Yüklü iyonlar asit, alkali ve tuz çözeltilerinde bulunurlar. Su, özellikle tuzlu su, mükemmel bir elektrolittir.

Elektronlar, negatif bölgeden pozitif bölgeye geçmektedir. Korozyonun metal içerisinde oluşması için mutlaka a) elektrolit b) metalik yüzey üzerinde negatif yüklenmiş alan veya bölge c) metalik yüzey üzerinde pozitif yüklenmiş alan veya bölge d) (b) ve (c) arasında elektriksel iletkenlik gerekmektedir. Bu bileşenler kapalı elektriksel devre oluşturacak şekilde düzenlenmektedirler.

Anotta yükseltgenme reaksiyonu olup metal korozyona uğrayacaktır. Örneğin anot demir metali olursa, kırmızı demir pasının oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.

$$4Fe \longrightarrow 4Fe^{+2} + 8\,e^{-} \qquad (4.1)$$

$$4Fe + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3.H_2O \qquad (4.2)$$

$$4Fe + 2O_2 + 4H_2O \longrightarrow 4Fe\,(OH)_2 \qquad (4.3)$$

$$4Fe\,(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3.H_2O + 2H_2O \qquad (4.4)$$

Metalik korozyon sırasında yükseltgenme reaksiyonu (anot metalin elektron vermesi), indirgenme (katotun elektron alması) reaksiyonuna eşit olmaktadır. Tahribatsız kimyasal reaksiyon olan indirgenme, katotta eş zamanlı oluşmaktadır. Bir çok durumda katotta hidrojen gazı üretilmektedir [6].

Metalik korozyonda yürüyen çeşitli katodik tepkimeler vardır. Bunların başlıcaları aşağıda gösterilmiştir [42].

Hidrojen çıkışı $2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$ (4.5)

Oksijen indirgenmesi (asitli çözeltide) $O_2 + 4H^{+} + 4\,e^{-} \longrightarrow 2H_2O$ (4.6)

Oksijen indirgenmesi (nötr yada bazlı çözeltide) $O_2 + 2H_2O + 4\,e^{-} \longrightarrow 4OH^{-}$ (4.7)

Metal iyonu indirgenmesi $M^{+3} + e^{-} \longrightarrow M^{+2}$ (4.8)

Benzer olmayan metalik iletkenler arasındaki iletim veya çözeltideki konsantrasyon farklılığı, potansiyel farkı oluşturmaktadır. Metal yüzeyindeki herhangi bir homojensizlik veya potansiyel farktan kaynaklı çevresinde saldırıların oluşması, lokalize korozyona neden olmaktadır [6]. Havada bir metal yüzeyine yoğunlaşan su bile elektrolit görevi görmektedir yine bir boru hattının çevresindeki toprak, ve nemlilik ya da deniz suyu elektrolit gibi davranmaktadırlar [42].

4.2. Polarizasyon ve Aşırı Gerilim

Elektrokimyasal reaksiyonlar (Eş. 4.1) ve (Eş. 4.5) denklemleri sınırlı hızda olmaktadırlar. (Eş. 4.5) reaksiyonu için negatif potansiyel uygulayarak (katodik koruma) aşırı miktarda elektron sağlanır veya (Eş. 4.6) ve (Eş. 4.7) reaksiyonları için gerekli olan çözünmüş oksijen derişimi önemli miktarda azaltılırsa (derişim polarizasyonu), yüzey potansiyeli negatif hale getirilmiş olur. Bu olay aşırı miktardaki negatif yüklü elektronun metal ile çözelti arasında reaksiyona girmesi için birikmesi demektir. Buda reaksiyon hızında azalmaya neden olur ve bu olaya katodik polarizasyon denir. Buna benzer olarak reaksiyon (Eş. 4.1)'de yeterince elektron açığa çıkmaması nedeniyle, fazladan anodik potansiyel uygulamak gerekir. Buna da anodik polarizasyon denir. Katodik polarizasyon veya aşırı gerilim η_c ile i_c katodik akım yoğunluğu ile verilen korozyon hızı arasında aşağıdaki eşitlik verilmektedir.

$$\eta_c = \beta_c \log(i_c/i_o) \quad (4.9)$$

Anodik polarizasyon veya aşırı gerilim η_a ile i_a (katodik akım yoğunluğu) ile verilen korozyon hızı arasında şu eşitlik verilmektedir.

$$\eta_a = \beta_a \log(i_a/i_o) \quad (4.10)$$

Burada,

β_a: Anodik Tafel sabiti

β_c: Katodik Tafel sabitidir [43]

$İ_o$: Denge tepkimesi akım yoğunluğu

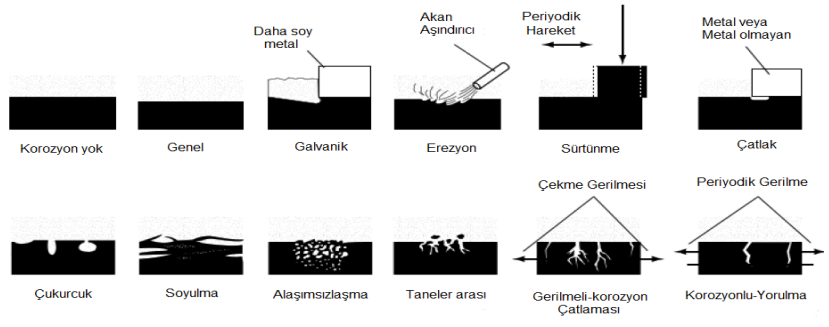
4.3. Pasiflik

Birçok metal korozyona uğraması beklenen ortamda ya çok az korozyona uğramakta ya da pratik olarak uğramamaktadır. Bu durum pasifliğin sonucudur. Pasiflik genel olarak metal yüzeyinde oluşan koruyucu bir film tabakasıdır yani bir metalin çevresel koşullarda kimyasal reaksiyon verme özelliğini kaybetmesidir. Bir metale daha pozitif potansiyeller uygulandığında onun çözünme hızı artar, fakat aktif-pasif geçiş gösteren metallerde yükseltgeyici koşullarda korozyon hızı yavaşlar [29].

Kimyasal pasiflik d bandı tam olarak elektronlarla dolmamış geçiş grubu metallerinde (demir ve platin grubu metalleri, krom, molibden, zirkonyum, tungsten, titan ve alüminyum) gözlenir. Bu metallerin pasifliği yüzeylerinde gözle görülmeyen çok yoğun ve ince yarı iletken bir oksit veya hidrat filmi ile kaplanması ile açıklanır. Bu yapışık tabaka çok ince (20 nm) olmasına rağmen korozyona karşı çok dayanıklıdır. Pasiflik bazen problem oluşturur. Pasiflik tabakasının bozunması veya kırılması ile yerel, çukurcuk ve çatlak korozyonu oluşur [30].

4.4. Korozyonun Çeşitleri

Korozyon türlerinin kendine özgü özellikleri ve mekanizmaları vardır. Ortaya çıkan korozyon zararı ve korozyon reaksiyonları korozyonun türünü belirlemektedir. Şekil 4.1'de en çok bilinen korozyon çeşitleri görülmektedir.



Şekil 4.1. Korozyon çeşitleri [6]

4.4.1. Genel korozyon

Geniş bir yüzey ya da bütün bir yüzeyin her yanında, kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonun aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyinin her yanının aynı biçimde aşınması olayına, genel korozyon denir. Genel korozyon, atmosferik ortama (özellikle kirli endüstriyel çevreler) maruz kalması, taze, hafif tuzlu ve tuzlu sulara ve ya toprak ve kimyasallara maruz kalması sonucu oluşur. Bazı metallerin, örnek olarak çeliğin, genel korozyon ürünü, önemli miktarda metalin kalkmasıyla oluşan kaba bir yüzeydir. Genel korozyondan korunmak veya korozyonu azaltmak için kaplama (boyama), inhibitör veya katodik koruma uygulanabilir [6].

4.4.2. Galvanik korozyon

Birbiriyle temas halinde olan farklı türden metal ve alaşımların aynı ortama bırakılmaları halinde oluşan bozunmaya, galvanik korozyon denilmektedir. Galvanik korozyonun, metal yapıları korozyona karşı korumada yararlı bir süreç olarak değerlendirilmesi, uygulama alanı için büyük önem taşımaktadır. Galvanik seride, galvanik temasta olan metaller ve alaşımlar, korozyon eğilimlerine göre sıralanırlar. Birbirinden farklı iki metalden oluşan galvanik bir hücredeki, potansiyel zamanla değişebilir. Potansiyel farkı bir akım geçmesini sağlar ve anot bölgesinde korozyon olur.

Galvanik eşlerde aktif metalin korozyonu hızlanırken, daha soy olanın korozyonu yavaşlar veya tamamen önlenir. Demirin korozyon hızı eşlendiği metalin daha soy olmasına paralel olarak artmaktadır. Galvanik korozyonla metal kaybı eşler arası hat üzerinde yoğunlaşır.

Galvanik korozyonun pratikte etkili olması; çevrenin koroziflik derecesine, metaller arası mesafeye ve katot/anot yüzey oranına bağlıdır. Çevrenin korozif etkisi, metaller içinde bulunduğu çevre ne derece korozif özellikte ise, galvanik etki daha şiddetle kendini gösterir. Metaller arası mesafenin etkisi çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. İki metalin birbirine bağlandığı noktada en şiddetli etkiyi gösterir. Katot/anot yüzey oranı büyük olması anot akım yoğunluğunun büyümesine ve küçük bir bölgeden fazla miktarda madde kaybına neden olmaktadır. Buna örnek olarak, kaplama yapılmış bir malzemede kaplamanın ufak bir hasar görmesi büyük katot, küçük anot etkisi oluşturur ve kaplamanın hasar gördüğü yerde malzeme delinebilir.

Galvanik korozyonu engellemek için; galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilebilir. Küçük anot büyük katot etkisinden kaçılmalıdır, ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitör eklenebilir, her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir ve ya anodik parçalar kolay değiştirilecek şekilde tasarlanır ya da uzun dayanması için daha kalın yapılır [42].

4.4.3. Çukurcuk korozyonu

Korozyonun homojen dağılımından uzaklaşarak sınırlı ve çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması, metal ve alaşımların kullanılabilirliğini sınırlayan önemli bir olgudur. Metal yüzeyinde birbirine çok yakın komşu bölgeler arasında farklılaşmalar korozyonun yerelleşmesini sağlayan başlıca nedenlerdir. Bu tür farklılaşmalar metal, daha da önemlisi ortam kaynaklı olabilir. Metal yüzeyinin belirli noktalarında oluşan, ortam kaynaklı farklılaşmaların sonucu oluşan korozyon türü çukurcuk korozyonu ve aralık korozyonu olarak adlandırılır. Çukurcuk korozyonu doğrudan metal yüzeyinde başlayabilen, yerel bir korozyondur [41]. Anodik ve ya korozyona uğrayan bölgenin, katodik veya korozyondan korunan bölgeye göre küçük olması, çukurcuk korozyonunu geliştirmektedir. Örnek olarak kaplanmış bir numunede oluşan bir süreksizlik bu korozyonun oluşumuna sebep olabilir [6].

Demir ve demir esaslı alaşımlarda oksit filminin (Fe_2O_3) çözünmesi aşağıdaki tepkimelerle oluşur:

$$Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2FeOOH \text{ (oksit filminin sulu ayrışmış hali)} \quad (4.11)$$

$$FeOOH + H_2O \rightarrow Fe^{+3} + 3\,OH^- \quad (4.12)$$

Çok yavaş yürüyen çözünme klor iyonu içeren ortamlarda büyük ölçüde hızlanır. Klor iyonun katkısına ilişkin önermeler, 4.13 ve 4.14 reaksiyonları ile açıklanmıştır.

$$FeOOH + Cl^- \rightarrow FeOCl + OH^- \quad (4.13)$$

$$FeOCl + H_2O \rightarrow Fe^{+3} + Cl^- + 2OH^- \quad (4.14)$$

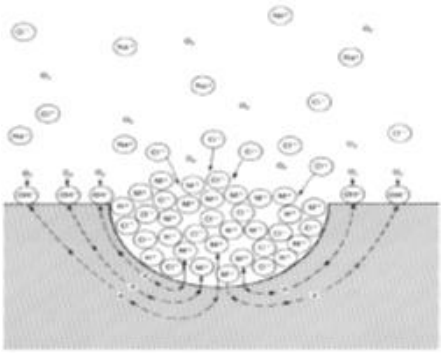
Klor iyonunun küçük çapı ile sergilediği yayınım etkinliği ve metallerin büyük bir bölümü için korozyona neden olan bir asit anyonu olması, korozyona sebep olmaktadır.

Oksit filmin bozulması ile aktif duruma geçen bölgeler, aktif tavır takınarak çözünmeye başlar. Buna göre çukurcuk korozyonunun kısmi tepkileri , demir için (Eş.4.15) ve (Eş.4.16) reaksiyonları olacaktır.

$$\tfrac{1}{2}\, O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow \quad 2OH^- \quad \text{(katodik tepkime)} \qquad (4.15)$$

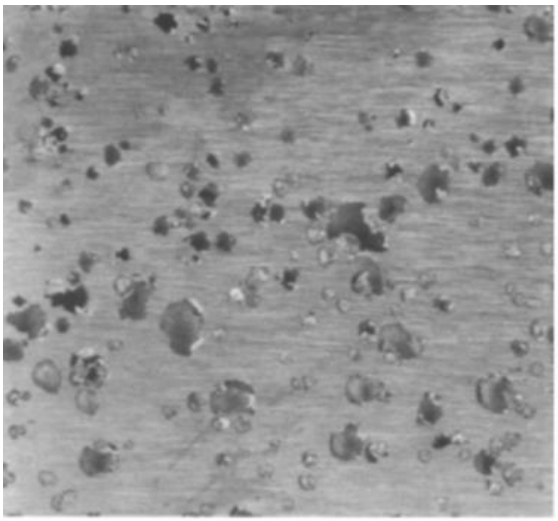
$$Fe \longrightarrow \quad Fe^{+2} + 2e^- \qquad \text{(anodik tepkime)} \qquad (4.16)$$

Katodik tepkimenin oluştuğu alan anodik çözünmenin yoğunlaştığı bölgelere kıyasla çok büyüktür. Bu koşul çukurcuk korozyonunu hızlandıran en temel etkenlerden biridir. Hızla çözünen anodik bölgeler malzeme içinde çukurcuklar oluşturur [41]. Şekil 4.2'de metal yüzeyinde çukurcukta hızlı bir çözünme olurken, komşu yüzeyde oksijen indirgenmesi meydana gelmektedir [13]. Derişik çözeltilerde oksijenin çözünürlüğü gerçekte sıfır olduğundan çukurcuk içinde oksijen indirgenmez ve metal yüzeyinde indirgenmektedir. Bu oksijen indirgenmesi korozyonu azaltır, yani bir anlamda metal yüzeyinde oluşan bu çukurcuklar, metalin geri kalan kısmını katodik olarak korumaktadırlar. Korozyonun çukurcuk içinde başlaması ve devam etmesi için gerekli koşulları kendi kendine oluşturması, olayın otokatalitik olarak yürüdüğünü göstermektedir. Çukurcuk karbon çeliği, paslanmaz çelik ve alüminyum yüzeyinde aynı şekilde oluşmaktadır.



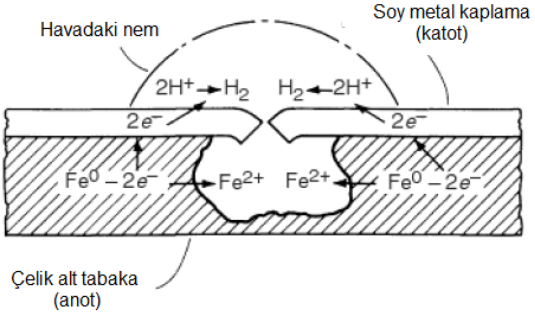
Şekil 4.2. Oksijenli NaCl çözeltisinde çukurcuk korozyonu oluşması [13]

Resim 4.1'de metal yüzeyinde oluşan çukurcuk korozyonları görülmektedir.



Resim 4.1. Metal yüzeyinde oluşan çukurcuk korozyonu [13]

Çukurcuk korozyonuna etki eden etmenler: metalürjik değişkenler, çözelti içinde klor iyonu bulunması ve çözelti hızının azalmasıdır [42]. Çukurcuk korozyonunun engellenmesi veya azaltılması için, metal üzerine yapılan kaplama kusursuz olmalıdır. Kaplamanın malzemeyi koruması kaplamada delik, çukurcuk, çatlak veya aşınma oluşana kadar devam eder. Yapılan elektrokimyasal kaplamaları tamamen gözeneksiz veya diğer kusurlardan ari olacak şekilde yapmak ticari olarak imkânsızdır. Kaplamada oluşan çukurlar sonucunda kaplama geçirgen olur. Kaplamanın korozyona uğraması Şekil 4.4'de görülmektedir. Alt tabakadaki çelik çukurcuk korozyonuna maruz kalmıştır. Çelik çözünürken, elektronlar çelikten kaplamaya doğru giderler. Nemdeki hidrojen iyonları (H^+) elektronları kabul eder ve oksijende çözünürler.



Şekil 4.3. Daha soy bir metal (krom, bakır vb.) ile kaplanmış çeliğin korozyonu [6]

Çukurcuk korozyonunu engellemek için çevresel saldırılar (klor iyon konsantrasyonu, sıcaklık, asit oranı ve oksitleyici maddeler) azaltılmalıdır. Sistem tasarımının geliştirilmesi, örneğin çatlaklardan kaçılması, kaplama oluşturulması, durgun çözeltilerin hareket ettirilmesi veya karıştırılması ve uygun drenaj sağlanması gereklidir [6].

4.4.4. Kaplama altı korozyonu

Suya karşı belirli ölçüde geçirgen olan maddelerle kaplanan metaller, dış görünümü hayli farklı, ancak oluşum şekli bakımından bir tür aralık korozyonu olarak tanımlayabileceğimiz kaplama altı korozyonu ile hasar görürler. Karbon çeliği, alüminyum, magnezyum ve alaşımlarına uygulanan farklı özellikteki kaplamaların, bu tür korozyona yol açtığı bilinmektedir. Kaplama altı korozyonunu başlatma açısından en etkili kaplamalar organik (boyalar) olanlardır. Etkinlik sırasına göre boyaları emaye, fosfat ve metal kaplamalar izler. Diğer taraftan korozyona dirençli malzemeler (paslanmaz çelik, titanyum, bakır ve alaşımları) bu korozyondan etkilenmezler.

Kaplama altı korozyonu oda sıcaklığı ve biraz üstü sıcaklıklarda, bağıl nemin %65'i aştığı durumlarda ortaya çıkmaktadır. Bağıl nemin %95'i aşarak %100'e yaklaştığı koşullarda, kaplamalarda yerel açılmalar görülmektedir. Korozyon metal-kaplama ara yüzeyinde köşe ve benzer düzensizliklerin kaplama hatalarının bulunduğu yerlerde başlamaktadır. Metal ile kaplama arasına sıkışan korozyon ürünleri 0,03 – 3,0 mm genişlik ve yaklaşık 20 µm yüksekliğinde filamanlar oluşturur. Flamanlar kaplama malzemesinin türüne de bağlı olarak, yükselen bağıl nem ve etkisini artıran ortam koşulları ile genişlemektedirler.

Kaplama altı korozyonu su ve oksijenin kaplama altına ulaşması ile başlar ve gelişir. Klorürler gibi korozyona neden olan maddelerin yoğun olduğu atmosferik koşullarda, etkisini artırmış olarak gözlenmiştir. Katodik tepkimeyi oluşturan su ve oksijen girişini engellemek için, flamanın dış ortama açık olan bölümünün uygun bir madde ile kaplanması gerekmektedir.

Kaplama altı korozyonuna karşı uygulanabilecek en etkili önlem, imkân koşullarında bağıl nemin %60'ın altına düşürülmesidir. Çok katlı kaplamalarla korozyon bir miktar yavaşlatılır, ancak tamamen önlenemez [41].

4.4.5. Hidrojenli çatlama

Hidrojenli çatlama çoğunlukla hacim merkezli kübik yapıya sahip yüksek dayançlı alaşımlarda görülmektedir. Bunun yanında, plastik deformasyona daha yatkın yüzey merkezli içyapıda olan metallerde sınırlı koşullarda (soğuk şekillendirme ile dayanç seviyesi yükseltilmiş metal ve alaşımlar) ortaya çıkar. Saf metallerde hidrojenli çatlamadan önemli ölçüde etkilenirler. Çatlama için gerekli hidrojen çeşitli kaynaklardan sağlanmaktadır. Korozyon açısından en önemli olanı katodik tepkime ile üretilen atomsal hidrojendir. Ortamın elektrokimyasal niteliğine göre hidrojen çıkışı (Eş. 4.17) ve (Eş. 4.18) tepkimelerinde görülmektedir. Hidrojen atomları önce yüzeyde tutunurlar, ilerleyen korozyonla birlikte bu bölgede giderek çoğalan hidrojen atomları, metal içine yayınma yoluyla girmelerini başlatacak itici güce ulaşırlar.

$$H^+ + e^- \longrightarrow H \qquad \text{(Asit ortamlar)} \qquad (4.17)$$

$$H_2O + e^- \longrightarrow H + OH^- \qquad \text{(Nötr ve Bazik ortamlar)} \qquad (4.18)$$

Hidrojen bazı önemli imalat işlemleri sırasında açığa çıkarak, bu tür çatlamalara yol açabilir. Elektrolitik metal kaplama, sıcak haddeleme sırasında metal yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının uzaklaştırılması için asit banyolarında yapılan işlemler, kaynaklama ve ergitme bunların başlıca örnekleridir. Çatlama riski (genellikle çelik) dayanç seviyesi ile artar.

Hidrojen çatlağı riskini azaltmak için a) malzeme b) ortam c) işletme koşulları bakımından tasarım yapmak gereklidir. Yüksek dayançlı ve özellikle hacim merkezli kübik alaşımların, zorunlu olduğu uygulamalarda, atomsal hidrojenin yayınarak kristal kafes içine girmesini yavaşlatacak kaplama ve astarlardan yararlanılabilir [41] .

4.5. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler

Son zamanlara değin, korozyon hızının ölçülmesi, başlıca ağırlık azalması yöntemine dayanıyordu. Bu yöntemle, korozyon hızının duyarlı olarak belirlenmesi olanaksızdır. Bunun yanı sıra ağırlık azalması yöntemi, uzun zaman alır ve ortalama bir hız verir.

Gelişen elektrokimyasal yöntemlerle, korozyon hızını ölçmek, katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemle, korozyon hızının ölçülmesi, akım-potansiyel eğrilerinin yardımıyla gerçekleşmektedir [42].

Elektrokimyasal yöntemle korozyon hızı ölçümü, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, çizgisel polarizasyon yöntemi, dönüşümlü polarizasyon, galvanik eşleme ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir.

4.5.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya $H^{+'}$ in indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır.

Hem anodik, hem de katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir [43].

$$İ=i_{kor}(\exp[2.303(E-E_{kor})]- \exp[2.303(E-E_{kor})]) \quad (4.19)$$

$$Rp = \frac{\beta a\, \beta k}{2{,}303 İkor(\beta a+\beta k)} \quad (4.20)$$

$$rkor = 0{,}00327\ \frac{İkorM}{n.d} \quad (4.21)$$

Denklemlerde:

İ: Ölçülen hücre akımı, amper
$İ_{kor}$: Korozyon akımı, korozyon hızının ölçüsü, amper
E_{kor}: Korozyon potansiyeli, volt.
E: Elektroda uygulanan gerilim, volt

β_a , β_k: Anodik katodik Tafel katsayıları

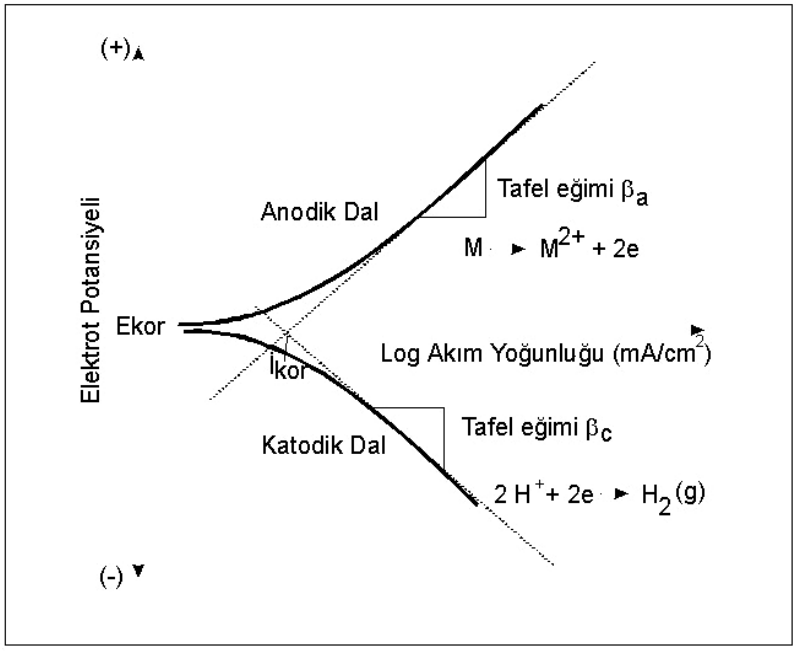
R_p: Polarizasyon direnci, ohm

r_{cor}: Korozyon Hızı, mm/yıl

M, n, d: sırasıyla numunenin molar ağırlığı, valans elektron sayısı, numunenin yoğunluğudur [15].

Şekil 4.4'te elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E-logi polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor}), erişir. Bu potansiyele karşı gelen akımı ($İ_{kor}$) denir.

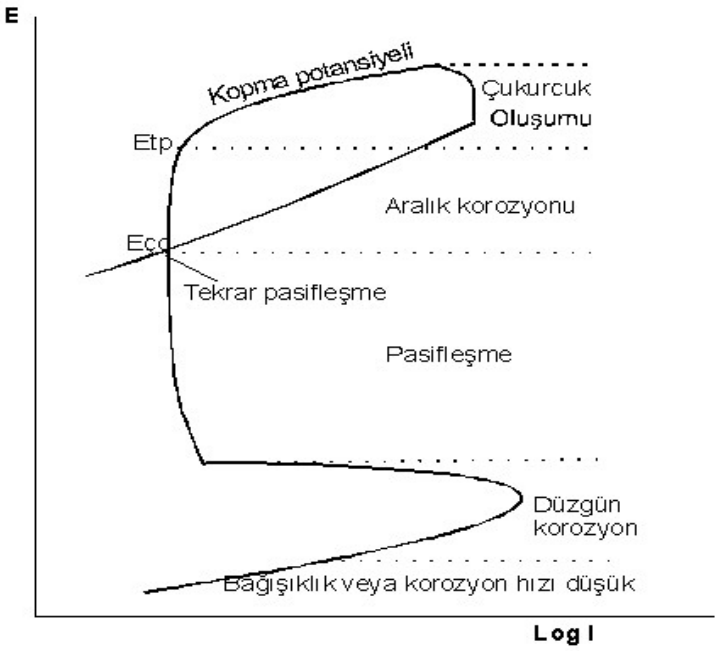
Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için, korozyon hızı $İ_{kor}$ ve korozyon potansiyeli E_{kor} bulunur [43].



Şekil 4.4. Tafel polarizasyon diyagramı [43]

4.5.2. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacı ile kullanılır. ASTM Standardı G6 (31) deneysel metodu ayrıntılı açıklamaktadır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden, katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak daha önce oluşmuş çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür. Koruma potansiyelinin çukurcuk potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz. Şekil 4.5 ’te dönüşümlü polarizasyon eğrisi ve bölgeleri görülmektedir.



Şekil 4.5. Dönüşümlü polarizasyon eğrisi ve bölgeleri [43]

4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), özellikle kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmada kullanılan bir araçtır. Korozyon kinetiği, korozyon mekanizması ve önemli fiziksel parametrelerin belirlenmesinde birçok yöntem uygulanmaktadır. EIS metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda kullanılır. EIS elektrokimyasal sistem içerisinde cereyan eden kaplamanın aydınlatılmasında yardımcı olur. Potansiyostat, elektrolit içerisindeki örneğe hem DC potansiyel hem de buna ek olarak AC potansiyel uygular.

EIS kaplamanın değerlendirilmesinde, elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, korozyon mekanizması ve korozyon hızının belirlenmesinde faydalanılır [43]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminde metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları incelemek için elektrot yüzeyi üzerine küçük genlikli alternatif akım uygulanır. Uygulanan alternatif akımının yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden EIS yönteminin daha doğru sonuç vermesi beklenir.

EIS yönteminde metal/çözelti ara yüzeyi bir elektrik devresine benzetilir. Doğru akım devrelerinde direnç Ohm kanunu ile tanımlanır (Eş. 4.22). Ohm Kanunu direnci (Ω); E voltaj (V) ile I akım (A) arasındaki oran olarak tanımlar.

$$R = \frac{E}{I} \tag{4.22}$$

Bu eşitlikteki direnç, ideal davranış sergiler yani tüm akım ve voltaj değerlerinde Ohm Kanununa uyar, direnç değeri frekanstan bağımsızdır ve bu direnç üzerinden geçen akım ile uygulanan gerilim aynı fazdadır. Ayrıca sadece doğru akım devrelerinde kullanılabilir. Buna karşın gerçek elektrokimyasal sistemler çok daha karmaşık yapıda olup direnç dışında, farklı devre elemanları da içerirler. Örneğin elektrokimyasal çift tabaka bir kapasitans etkisi oluşturur. Difüzyon gibi diğer elektrot prosesleri de frekansa bağlı bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle, gerçek bir elektrokimyasal sistemde direnç yerine empedans kullanılır. Direnç gibi, empedans da bir devrede elektrik akımına karşı direnebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Empedans yukarıda direnç için ifade edilen sınırlamalardan bağımsızdır.

Elektrokimyasal empedans genellikle elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek hesaplanır. EIS'de ölçülen miktar, elektrot ara yüzeyinin elektrokimyasal empedansı Z(w)'dır. Uygulanan potansiyel E= E_0coswt ve sonuçta oluşan akım yoğunluğu i=$i_0$cos(wt- θ)'dır. W uygulanan açısal frekans ve θ potansiyel ve akım yoğunluğu arasındaki faz açısıdır. Açısal frekans (w) radyan/saniye olarak ve frekans (f) Hz ile ifade edilir. Aralarındaki ilişki; w=2πf'dir. Ohm Kanununa benzer bir ifade ile empedans Eşitlik 4.23 'e göre hesaplanır.

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{\mathrm{E0}coswt}{i0\cos(wt-\theta)} = Z_0 \frac{coswt}{coswt-\theta} \quad (4.23)$$

Sonuçta empedans, Z_0 ve faz kayması θ büyüklükleri ile ifade edilir. Empedansı Eulers Bağıntısı kullanılarak,

$$exp\,(j\theta) = cos\theta + jsin\theta \quad (4.24)$$

Empedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür. Potansiyel,

$$E_t = E_0 exp\,(jwt) \quad (4.25)$$

Olarak tanımlanırsa akım,

$$It = I_0\, exp(j\omega t-\theta) \quad (4.26)$$

Olarak tanımlanır. Böylece empedans karmaşık bir sayı olarak ifade edilir.

$$Z(\omega)=\frac{E}{I}=Z_0\, exp(j\theta)=Z_0(cos\theta + jsin\theta) \quad (4.27)$$

Bağıntı 4.27'in bir başka gösterimi ise 4.28 'dir.

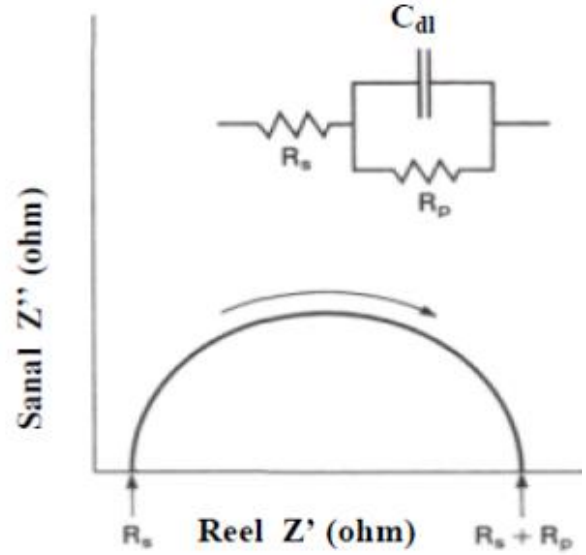
$$Z(\omega)= Z' + jZ'' \quad (4.28)$$

Eşitlik 4.28'de Z' (Z_{reel}) ve Z'' (Z_{sanal}) sırasıyla empedansın reel ve sanal kısımlarını temsil etmektedir. Bağıntılar kutupsal gösterimde,

$$Z(\omega)= |Z|e^{j\theta} \tag{4.29}$$

$$|Z|=\sqrt{(Zreel^2 + Zsanal^2)}$$

Empedansın vektörel büyüklüğü, θ ise sabit bir frekans değerinde sisteme uygulanan potansiyel değer ile bu potansiyelin meydana getirdiği akım arasındaki faz farkıdır. Gerçek kısmın X ekseni üzerinde, karmaşık kısmın da Y ekseni üzerinde çizilmesi ile Nyguist grafiği elde edilir (Şekil 4.7). Nyguist grafiğindeki her nokta bir frekanstaki empedans değerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.7 'e baktığımızda düşük frekanslı verilerin grafiğin sağ tarafında, yüksek frekanslı verilerin de grafiğin sol tarafında olduğu görülmektedir. Nyguist grafiğinde empedans $|Z|$ uzunluğundaki bir vektör olarak gösterilebilir. Bu vektör ile X ekseni arasındaki açı θ'dır. Şekil 4.6 'daki Nyguist grafiğindeki yarım daire tek zaman sabitinin özelliğidir. Elektrokimyasal empedans grafikleri çoğu kez birçok zaman sabiti içerir. Çoğunlukla bir veya daha fazla yarım dairenin ancak bir kısmı görünür. Nyguist grafiklerinde frekans bilgisi açık olarak verilmemektedir [44].



Şekil 4.6. Yük transfer kontrollü reaksiyonun olduğu metal/çözelti ara yüzünün empedans diyagramı [16]

4.6. Endüstride Malzemelerin Korozyon Hızı

Genellikle endüstride kullanılan malzemelerin korozyon hızı 1-200 mpy (mpy, yılda mil olarak korozyon hızı) arasındadır. Çizelge 4.1'de metal ve alaşımların incelme hızları mpy ve onun metrik sistemdeki eşdeğeriyle birlikte, korozyon dayanç durumlarının sınıflandırmak üzere, verilmiştir.

Çizelge 4.1. Demir ve nikel olan alaşımlar için korozyon direnci sınıfı [42]

Bağıl korozyon direnci	mpy	mm/yıl	µm/yıl	nm/saat	pm/S
Çok çok iyi	<1	<0,02	<25	<2	<1
Çok iyi	1-5	0,02-0,1	25-100	2-10	1-5
İyi	5-20	0,1-0,5	100-500	10-150	5-20
Orta	20-50	0,5-1	500-1000	15-150	20-50
Zayıf	50-200	1-5	1000-5000	150-500	50-200
Kabul edilmez	200+	5+	5000+	500+	200+

4.7. Toz Metalürjisinde Korozyonu Önleme Yöntemleri

Sinterlenmiş toz metal çeliklerin gözenekleri kimyasal olayın başlangıcında öncülük yaparlar. TM yöntemi ile üretilen çeliklerde korozyonun termodinamik prensibi bilinen çeliklere göre oldukça farklıdır. Gözeneklerin yüzey enerjileri fazladır ve bu yüksek enerji bölgeleri metalik yüzey ile korozyon ortamı arasında kimyasal reaksiyonu hızlandırıcı etki yapmaktadır. Dolayısı ile gözeneklerin olması korozyon hızını artırmaktadır [31].

Korozyonu önlemenin etkili yollarından biri metal ortam ilişkisini, metal ile ortam arasında oluşturulan bir engelle tamamen ortadan kaldırmak veya belirli derecede etkisizleştirmektir. TM malzemeleri korozyondan korumak için emdirme (polimer), lazerle sırlama, buhar işlemi (Fe_3O_4), fosfatlama ve metal ve alaşımları ile kaplama yöntemleri kullanılmaktadır.

4.7.1. Kaplamalar

Sinterleme sonrası fonksiyonu artırmak veya ürünü estetik açıdan iyileştirmek için birçok yüzey işlemi uygulanmaktadır. Kaplamalar malzemenin aşınma veya korozyon direncini artırmak amacı ile kullanılırlar. Kaplama teknikleri mekanik ve elektrokimyasal metotları

kapsamaktadır. Parça yüzeyinde mekanik kaplama, parçanın çinko tozu ve cam boncuktan oluşan karışımda tamburlanması ile çinkonun, parça yüzeyine soğuk kaynaklanması sonucu oluşur. Metal parçalar üzerine krom ve nikel elektrokaplama kararmaya karşı ve korozyon direncini artırma amaçlı kullanılmaktadır.

Elektrokaplama yaklaşık %93'ün üzerinde yoğunluğa sahip toz metal parçalara uygulanmaktadır. Korozyon direnci için tipik kaplamalar: krom, nikel, bakır, çinko, gümüş ve kadmiyum esaslıdır. Eğer elektro kaplama çözeltisi açık yüzey gözeneklerine girmişse, sonradan korozyon sorunları oluşabilir. Bundan dolayı elektrokaplama sonrasında yıkama, elektro kaplamanın altındaki kabarcıklar gibi daha sonradan oluşacak korozyon sorunlarını önlemek için önemlidir. Kaplanmış katmanın altına herhangi bir kimyasalın girmesini önlemek için, gözenekleri polimerle doldurmak iyi bir seçenektir [18].

5. KAPLAMA

Malzemenin ya da bileşenin yüzeyinin, atomik yapısından dolayı, mekanik, kimyasal ya da elektrokimyasal dış etkilere karşı en savunmasız, en zayıf kısmı olarak düşünülebilir. Bu etkilerin yüzey üzerinde meydana getirebileceği tahribatlar Çizelge 5.1'de örnekler halinde verilmiştir.

Çizelge 5.1. Dış etkiler sonucu yüzeyde meydana gelen değişimler [45]

Yüzeyin ilişkide olduğu koşul	Etki sonucu yüzeyde oluşan değişiklik
Atmosferdeki hava	Lekelenme, aşınma
Sıcak gazlar	Oksidasyon, tufal oluşumu
Akışkan sıvılar	Oyuklanma, erozyon
Mikro organizmalar	Mikrobiyolojik hasar
Kimyasallar	Kimyasal ve Elektrokimyasal korozyon
Mekanik kontak	Tribolojik tahribat, aşınma

Yüzeylerin çevresel saldırılardan, organik, inorganik, ya da metalik kaplamayla korunabileceği, bu şekilde sadece parçanın yüzeyinin değil parçanın ömrünün de uzatılabileceği bilgisinin elde edilmesi, teknoloji tarihindeki önemli ilerlemelerden biridir. Daha az malzeme ya da daha ucuz malzeme kullanımına izin vermesi ile beraberinde sağlanan enerji tasarrufu yüzey mühendisliğinin önemini ortaya koyar. Çizelge 5.2'de, yüzey işlevselliğini koruyan, ekonomik ve uygulanabilir çeşitli yüzey kaplama prosesleri verilmiştir [46].

Çizelge 5.2. Çeşitli yüzey kaplama işlemleri [45]

İşlem	Değişik Prosesler
Buhar Biriktirme	Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD)
	Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)
	Püskürtme
Sıcak Metal İşlemleri	Kaynakla Kaplama
	Sıcak Daldırmayla Galvaniz
	Merdaneli Kaplama
Boyama	İnorganik Kaplama
	Organik Kaplama
	Düşük Sürtünmeli Kaplama
Termal Sprey	Atmosferik basınçlı Plazma Püskürtme
	Düşük Basınç Plazma Püskürtme
	Alevle Püskürtme
Metal Kaplama	Akımsız Metal Kaplama
	Elektrolitik Metal Kaplama

Metalik kaplamalar korozyona karşı verilen uğraşta yaygınlıkla kullanılırlar. Sertlik, aşınmaya karşı direnç, parlak ve yüzeysel düzgünlük gibi performans gereksinimlerinin karşılarlar. Elektrokimyasal davranışlarına göre metalik kaplamalar soy ve aktif kaplamalar olarak iki gruba ayrılırlar. Kaplanacak metal ve alaşıma göre soy ve aktif kaplama seçiminde galvanik dizi temel alınabilir. Örneğin karbon çeliğine kaplama olarak, gümüş, bakır ve kalay pasif tavrı nedeni ile nikel ve krom soy olmaları, çinko ve kadmiyum aktif olmaları nedeniyle seçilirler. Seçim yaparken ortamın etkisine dikkat etmek gereklidir. Korozyonun elektrokimyasal mekanizması korumanın hangi koşullar altında gerçekleştirdiğini kesin olarak belirler. Bu ilkeye göre soy kaplamaların kararlılığını koruyup, metal ile korozyona neden olan ortam arasında etkili bir engel oluşturmaları gerekmektedir. Soy kaplama çatlak ve boşluk gibi hatalar içerirse korozyonun o noktada yerleşmesi ve metalin kaplama altı korozyonu önlenemez. Bu nedenle soy kaplamalarda korozyonu önleyebilmenin ön koşulu, hatasız ve homojen kalınlık dağılımı ile üretilmeleridir. Aktif kaplamaların korozyonu önleme yeteneği içerdikleri yapısal hatalardan etkilenmez. Yani katodik koruma yönteminde harcanan galvanik anotlar gibi korozyona uğrayarak ana malzemeyi korur [41]. Metal kaplama çeşitlerini gösteren tablo Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Metal kaplama çeşitleri [45]

Kaplama Çeşidi	Kaplamaya Örnekler
Metalik kaplama	Krom, Sert Krom, değerli metaller (altın, gümüş, platin) Bakır, nikel, çinko, kalay
Çok tabakalı kaplama	Bakır+ nikel; bakır+ nikel+ krom
Alaşım kaplama	Altın-bakır-kadmiyum, bakır-nikel-krom, nikel-kadmiyum, nikel-kobalt, nikel-fosfor, çinko-kobalt, çinko-demir, çinko-nikel
Kompozit Kaplamalar	Krom+ alüminyum; Kobalt+ krom karbür; kobalt + krom oksit; (nikel-fosfor) + SiC;(nikel-fosfor) + PTFE(Polimer)
Dönüşüm Kaplamalar	Kromatlama, fosfatlama
Eloksal kaplama	Alüminyum eloksal, magnezyum eloksal, titanyum eloksal
Elektrolizle şekillendirme	Demir, bakır, nikel-kobalt

Kaplamaların korozyon direncine örnek olarak ASTM B 117 standardına göre yapılmış korozyon testi sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Çeşitli kaplamaların tuz sisi korozyon testi sonuçları

Kaplama (Yumuşak Çelik üzerine)	Kaplama ömrü (a), (saat)
Sert Krom Kaplama	<10
Çatlaksız Krom kaplama	30-50
Akımsız Nikel	100-1000
Sertleştirilmiş akımsız Nikel	50-500
Akımsız nikel + polimer	1500
Akımsız nikel-PTFE	<20
Akımsız Nikel SiC	<20
Nikel elektrokaplama	<1000
Nikel seramik elektrokaplama	500
Not: (a) test numunelerinin üst yüzeyinde oluşan 5 veya daha fazla birbirinden ayrı korozyon ürünleri	

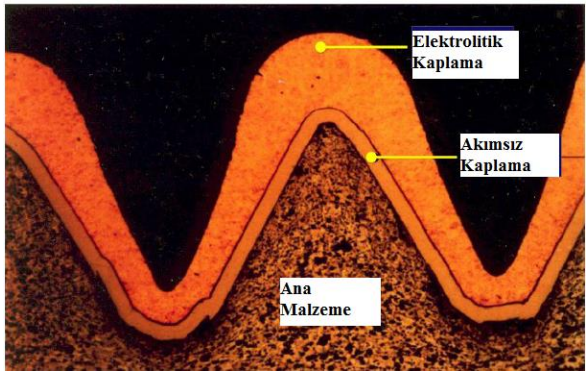
5.1. Akımsız Kaplamalar

Akımsız kaplama kaplanacak metal iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgenme yöntemleri ile elde edilerek malzeme üzerine yapılan kaplama tekniğidir. Kaplama kimyasal reaksiyon sonucu elde edildiğinden akımsız kaplama yönteminde elektrik akımı kullanılmamaktadır. Petrol, kimyasallar, madencilik, uçak ve uzay, nükleer, otomotiv ve elektronik gibi birçok sanayi kolunda uygulanırlar. Akımsız kaplama yöntemiyle nikel, bakır, altın, paladyum ve kobalt gibi kaplamaların yanı sıra alaşımlı ve kompozit kaplamalar elde etmek mümkündür. Akımsız kaplamanın avantajları yüksek korozyon ve aşınma direnci, işçilik maliyetinin düşük olması ve homojen kaplama kalınlığıdır. Homojen kaplama kalınlığı, kaplama işleminin çözelti içerisinde gerçekleşmesi ve kaplamanın ana malzemenin her noktasına nüfuz etmesi sonucu oluşmaktadır. Kaplamadaki kalınlık elektrolitik kaplamalarda parçanın anota olan uzaklığına ve parçanın şekline bağlı olarak önemli oranda değişebilmekte ve bu değişim kaplama performansını etkilemektedir [28, 29].

5.2. Elektrolitik Kaplamalar

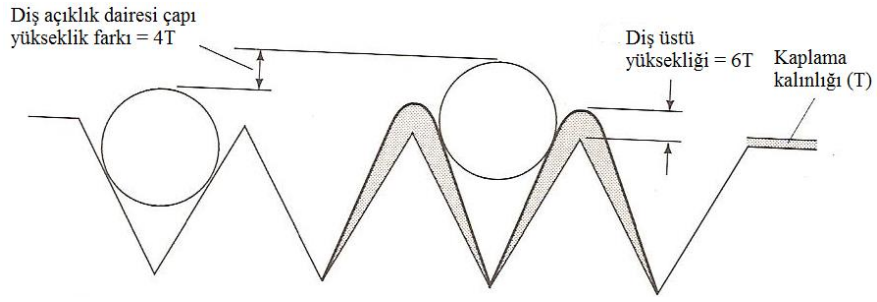
Metalik kaplamalarda en yaygın kullanılan yöntem elektrolitik kaplamalardır. Kaplamada, kaplanacak metalin tuzu, sulu ortamda çözünür, iyonize olur ve metal katyonu dışarıdan verilen elektrik akımıyla katot üzerinde deşarj olarak metalik koruyucu katmanı oluşturmaktadır [46]. Elektrolitik kaplamalar tek bir katman olarak uygulanabildiği gibi

farklı metallerden oluşan çok katlı veya alaşım kaplamalar olarak da üretilebilirler. Kaplama banyosunun bileşimi, sıcaklığı ve uygulanan akım yoğunluğu elektrolitik kaplamanın özelliklerini belirleyen baş faktörlerdir. Bu değişkenler kontrol altına alınarak kaplamanın fiziksel ve mekanik özellikleri istenilen seviyeye getirilebilir. Elektrolitik yöntemle kaplanabilen metallerin sayısı oldukça fazladır. Alüminyum, altın, antimon, çinko, bakır, demir, kalay, krom, platin ve titanyum bunlardan bazılarıdır. Karmaşık şekilli parçaların yüzeyinde, özellikle sürekliliğin bozulduğu yerlerde akım yoğunlaşması oluşur [41]. Resim 5.1'de vidaya yapılan elektrolitik kaplama ve akımsız kaplama görülmektedir. Elektrolitik kaplamada homojen kaplama kalınlığı oluşmazken, akımsız kaplamada homojen kaplama kalınlığı oluşmuştur.



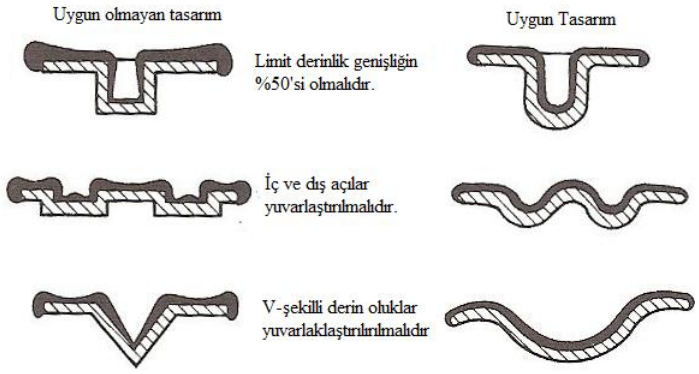
Resim 5.1. Akımsız ve elektrolitik kaplama yapılmış vida diş kesinin görüntüsü [10]

Şekil 5.1'de '4 ve 6'nın kuralı' olarak bilinen elektrolitik kaplama yapılmış ANSI standardı B1.1'deki bir vidanın yüzeyindeki kaplama kalınlığı farklılaşması görülmektedir. Buna göre diş üstündeki kaplama oluşum hızı, düz yerdekinin ve diş dibindekinin 6 katı hızdadır ve bu da diş açıklık dairesi çapının 4 kat yükselmesi anlamına gelir. Genel parmak kuralına göre ana malzemedeki *x* çapındaki bir delikte, 2*x* mesafesindeki derinliğe kadar kaplama oluşabilir. Bununla birlikte kör deliğin kaplama derinliği mesafesi *x* kadardır [6].



Şekil 5.1. Elektrolitik kaplama yapılan vida için '4 ve 6'nın kuralı' [6]

Şekil 5.2'de ana malzemenin tasarımının elektrolitik kaplanabilirliğe etkisi görülmektedir. Elektrolitik kaplama yapılmış bazı numuneler ve akım yoğunlaşmasını önlemek için yapılan tasarımlar homojen kaplama kalınlığı elde edilmesini sağlamaktadır. Elektrolitik kaplamaların performansını belirleyen özelliklerden biride kaplama kalınlığı dağılımıdır.



Şekil 5.2. Ana malzemenin tasarımının elektrolitik kaplanabilirliğe etkisi [14]

Akımsız kaplama ile elektrolitik kaplama karşılaştırıldığında, kaplama hızı, sertlik, aşınma direnci ve sürtünme katsayısı değerlerinde farklılıklar olduğu Çizelge 5.5'te görülmektedir. Örnek olarak elektrolitik krom ve akımsız nikel kaplama verilmiştir.

Çizelge 5.5. Akımsız kaplama ve elektrolitik kaplamaların bazı özellikleri

Kaplama	Kaplama Hızı (µm/dak)	Sertlik HV	Aşınma ($mgx10^{-3}$)	Sürtünme Katsayısı
Elektrolitik Krom	0,6-0,8	800-1100	0,9	0,15-0,18
Elektrolitik Nikel	1-10	200-450	4-5	0,4-0,6
Ni (PTFE)	1-2	300	4-5	0,15-0,3
Nikel (SiC)	2-5	400-500	0,4-0,6	0,5-0,7
Akımsız Nikel	0,3	400-(700)	(2)-4	0,3-0,4
NiP(PTFE)	0,05-0,8	300-(700)	(2)-4	0,1-0,2
NiP (SiC)	<0,3	500-(>1000)	0,2-0,4	0,5-0,7
Not: Parantez içindeki değerlere ısıl işlem sonrası ulaşılmıştır.				

5.2.1. Elektrolitik kaplamalara etki eden faktörler

Bir kaplama birimi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır. Elektriksel araçlar ise ana güç kaynağından gerekli düşük gerilimi (doğru akım) sağlamak amacıyla bir azaltıcı dönüştürücü (transformer) ve rektifiye edicilerdir.

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir, kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir, bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi ve diğeri akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir, özellikle sıcaklık, karıştırma ve elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı önem taşır. Anotun kimyasal özellikleri önemli iken bunun yanında katotun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlar [47].

Akım yoğunluğu: Elektrotların birim yüzeyine isabet eden akım şiddetidir [A/dm²]. Akım yoğunluğu arttığında kristallerin oluşum hızı arttığından ince taneli kristaller oluşur. Daha da artarsa katot yüzeyinde deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucu homojen olmayan, siyah ve süngerimsi bir kaplama oluşur.

Konsantrasyon ve karıştırma: Düşük konsantrasyonda ince taneli yüksek konsantrasyonda ise daha iri taneli kristaller oluşur. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacıyla elektrolite ya da katota hareket verilebilir. Ayrıca banyonun belli periyotlarda filtre edilmesi faydalıdır.

Sıcaklık: İki karşıt etkisi vardır; difüzyonu arttırarak küçük kristalli yapıların, diğer taraftan da katot polarizasyonunu azaltarak büyük kristallerin oluşumuna neden olur. Sıcaklık artışı ile hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır. Her banyonun belirli çalışma sıcaklığı vardır.

Ana malzeme ve elektrolit: Ana metalin özellikleri ve parçanın daha önceki üretim aşamaları kaplama kalitesini etkiler. Kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamalar, normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstündür. Ayrıca elektroliti hazırlarken kullanılacak su da çok önemlidir, yüksek sertlikteki sular kullanılmamalı saf su tercih edilmelidir.

pH: Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini bozacaktır. Kaplama hatlarında, alkali banyolardan asit kaplamalara geçerken nötrleme gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir.

Kaplama gücü: Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması istenir. Düzgün yüzeyli olmayan bir parçanın anota yakın kısımları uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Çözelti iletkenliği ile polarizasyon doğru orantılıdır; yani iletkenliği fazla olan elektrolitlerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği arttırırsa da, polarizasyonu daha fazla arttıracağından kaplama gücünü azaltmış olur [26].

5.2.2. Elektrolitik Krom Kaplama

Elektrolitik yöntemle krom kaplama ilk olarak Bunsen tarafından 1854 yılında, krom klorür çözeltisi içerisinde karbon anot ve platin katot kullanılarak yapılmıştır. 1923 ve 1924 yıllarında Fink ve Elridge günümüzde kullanılan ilk sülfat katalizörlü krom kaplama banyolarını geliştirmiştir.

Mühendislik amaçlı (sert krom kaplama) kaplamalarda krom doğrudan ana metal üzerine kalın bir tabaka halinde (1,3-300 μm) kaplanır. Özellikle yüksek korozyon ve aşınma direnci ve sertlik gerektiren uygulamalarda kullanılan parçalar mühendislik amaçlı krom kaplamalardır. Makinalarda yaygın olarak kullanılan miller, piston segmanları, motor subap iticileri, içten yanmalı motor silindirleri ile takım tezgâhlarına ait bazı parçalar krom kaplanırlar. Ayrıca ucuz ve kolay bulunan metallerden üretilen ve yüzey özellikleri iyi olmayan parçalar da krom kaplanarak süreleri artırılabilir. Dekoratif kaplamalar nikel kaplama üzerine kaplanırlar, daha ince kaplama kalınlığına sahiptirler (0,003-0,5 μm),

parlak görüntüde aşınma ve paslanmaya karşı koruma sağlarlar. Tesisat araç ve gereçleri, süs eşyaları ve bazı otomobil parçaları dekoratif krom kaplıdırlar [21, 48].

Aşınma amacıyla kullanımına örnek olarak piston halkalarındaki kullanımı verilebilir. Krom kaplamalı piston halkaların ortalama ömrü, aynı ana metalden olup kaplanmamış olanlara kıyasla beş kat daha fazladır. Valf gövdeleri aşınmayı önlemek için yaklaşık 2,5 μm, hidrolik şaftlar servis ömrünü arttırmak amacıyla 20–30 μm kalınlığında kaplanır. Takım alet uygulamalarında ise, aşınmayı minimize etmek, ölçüden düşmeyi ve sürtünmeyi önlemek, sürtünmeyi azaltmak ve/veya korozyonu minimize etmek için krom kaplanır. Plastiklerin kalıplanması amacıyla kullanılan çelik veya berilyum bakır kalıplar da krom ile kaplanır. Sert krom kaplama, bazen yanlış işlenmiş ya da aşınmış yüzeylerin tamirinde de kullanılır; örneğin dizel ve gaz motorlarının kompresörlerindeki krank şaftlarının aşınmış yüzeyleri orijinal ölçülerine getirilir.

Krom kaplamanın bazı avantajları parlaklığı, mükemmel yüzey düzgünlüğü, sağlamlığı, sertliği (700-1000 HV), aşınma dayanımı, korozyon dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ve uygulamasının kolay olması şeklinde sıralanabilir. Dezavantajları ise oluşan mikro çatlaklar nedeni ile yorulma ömrünün ve korozyon direncinin azalması, homojen olmayan kaplama kalınlığı, katotta aşırı hidrojen oluşması ve +6 değerli kromun toksik ve kanserojen olmasıdır [26].

Sert krom kaplamalar ve dekoratif kaplamalarda genellikle Fink'in patenti kullanılır. Buna göre kaplama banyosunda CrO_3 ve H_2SO_4 bulunmakta ve ağırlıkça oranları 1/100' dür. Sert krom kaplama banyolarında CrO_3 ve H_2SO_4 oranları genellikle sırasıyla 250 g/dm^3 ve 2,5g/ dm^3olmakta, çalışma sıcaklığı 50 ºC ve akım yoğunluğu 20-40 A/dm^2'dir [48].

Krom kaplamanın sertliği seçilen kimyasalların tipi ve kaplama koşullarının fonksiyonudur. Genelde, krom kaplama parlak bölgede optimum sertliktedir. Konvansiyonel kaplama solüsyonları ile 850 – 950 HV, karışımlı kataliz solüsyonları ile 900 – 1000 HV, florürsüz kimyasallarla 950 – 1100 HV ya da üstü değerlere ulaşılabilir. Elektrolitik krom kaplamanın aşınma dayanımını da kapsayan sertliği üzerinde sıcaklığın etkisi önemli bir faktördür. Elektro kaplanmış metal 205 °C'in üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldığında sertliği azalmaya baslar. Artan sıcaklıkla beraber sertlik azalır. Krom kaplamanın sertliği azaldığında aşınma dayanımı da ters yönde etkilenebilir. Krom

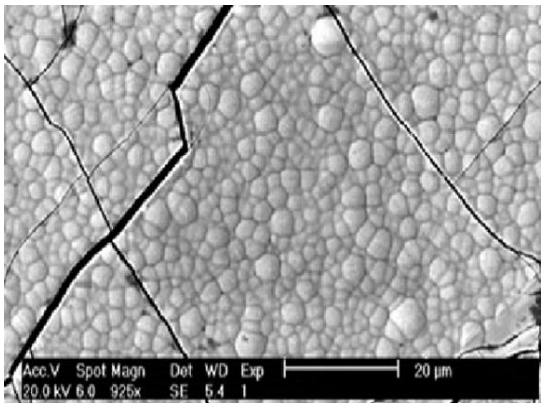
kaplama, 420°C'ın üzerinde ki servis sıcaklıklarında aşınma dayanımı için kullanılmamalıdır.

Sert krom kaplamanın kalitesi, kalınlık ve kalınlık dağılımı, görünüş, çatlak yapısı, çatlak ölçüsü, gözeneklilik, pürüzlülük ve kaplamanın ana metale yapışması yönlerinden değerlendirilir. Krom kaplama kalınlığı ile ilgili değişkenler öncelikle potansiyel alan dağılımına bağlıdır. Potansiyel alan, tankın yüzeyinin ve kenarlarının relatif pozisyonu kadar anotların yeri, koruyucular ve diğer parçalar tarafından kontrol edilir. Kaplama kalınlığındaki değişimler ayrıca yüzey hazırlama, solüsyonun kontrol koşulları ve güç kaynağının üniform oluşuna da bağlıdır [26].

5.2.3. Kaplamadaki çatlaklar ve gözenekler

Kaplamadaki süreksizlikler, yüksek iç gerilmeden dolayı kaplamada oluşan çatlak, kaplama sonrası dış etkiler sonucu (aşınma, korozyon) oluşan zararlar ve gözeneklerdir. Krom kaplama işlemi esnasında iç gerilmelerin etkisi ile yerel mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu iç gerilmeler iki şekilde oluşmaktadır: 1) kaplama ile ana malzeme arasındaki ilişki sonucu oluşan gerilme, 2) ana malzemenin kendisinden kaynaklanan gerilmelerdir. Birinci tip gerilme makro gerilme olarak adlandırılır ve kaplamanın tüm yüzeyine geniş bölgelere yayılabilir. Bu tip gerilmeler çekme veya basma gerilmesi olabilirler ve metalin bükülmesine sebebiyet verebilirler. Çekme gerilmesi kaplamadan sonra kaplamanın yüzeyine yakın tabakaların çekmesinden (büzülmesinden) ve ana malzemenin kaplama malzemesinin hacim düşüşünü engellemeye çalışmasından kaynaklanmaktadır [49]. Bununla birlikte yüksek çekme gerilmeleri krom hidratların kaplama sırasında ayrışması sonucu oluşmaktadır. Çekme gerilmeleri Kaplama kalınlığı arttıkça, kaplamadaki gerilmenin rahatlamasını sağlayan mikro çatlakların oluşmasına kadar artmaktadır. Çekme gerilmesinden kaynaklanan mikro çatlak ağı, düşük kaplama hızına ve ana malzemenin korozyondan sınırlı korunmasına neden olur. Korozyon direnci sadece kaplama kalınlığından etkilenmez, ayrıca oluşan kanal çatlakların genişlik ve derinliklerinden etkilenmektedir [50].

Elektrolitik krom kaplamada oluşan çatlak örneği Resim 5.2' de görülmektedir.

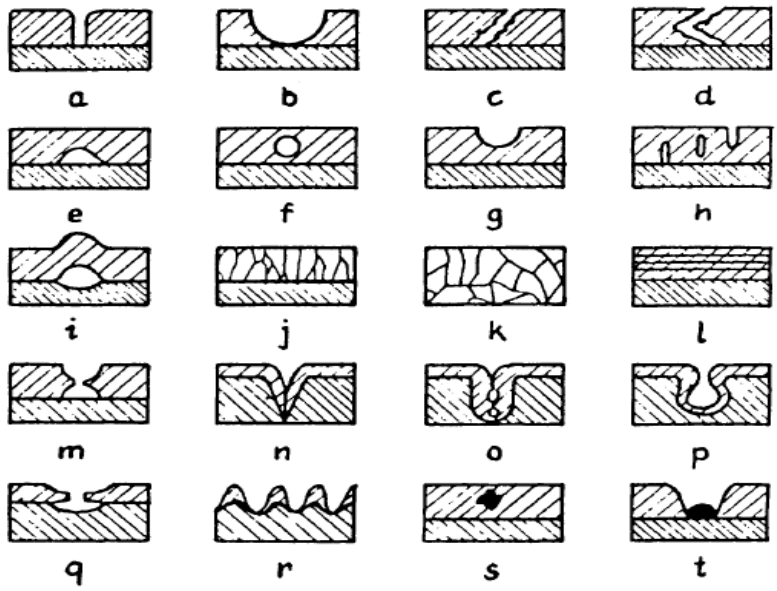


Resim 5.2. Elektrolitik krom kaplamanın yüzey görüntüsü [1]

Krom kaplamayı hemen hemen hiç mikro çatlaksız yapmak mümkündür. Bu akım yoğunluğu ve sıcaklığı değiştirilerek, katalizör konsantrasyonu değiştirilerek ya da darbeli akım ya da periyodik ters kaplamayla yapılır. Çatlaksız kaplama gri renklidir ve çok zayıf aşınma özelliklerine sahiptir. Korozyon dayanımı, kaplamanın içindeki iç streslerden dolayı çok zayıftır ki, bu iç stresler bir süre sonunda tüm kaplama boyunca uzanan geniş çatlaklara yol açar. Çatlaklar ya da gözenekler krom kaplama karakterizasyonunda korozyon dayanımı için istenmese de, gözenekli yapı yağlamanın gerektiği aşınma uygulamalarında avantaj olabilir. Islatma hareketini hızlandırır ve başlangıçtaki yağlamadan sonra yağın kalmasını sağlar. Motor silindirleri, bu konudaki önemli bir uygulamadır. İki farklı tip gözenekli krom üretilir, ikisinde de gözeneklilik oranı toplam alanın %20-50'si arasında tutulur. %75 gibi yüksek gözeneklilik değerleri başlangıçta yüksek aşınma ve yüksek yağ tüketimine neden olur. Optimum gözenekli kromla kaplı silindirler 1-3 ya da 1-10 oranlarında kaplamasız demir ya da çelikten daha iyi aşınma hızına sahiptirler [26].

Gözenekler kristalografik ve kaplamadaki yabancı maddeler sonucu oluşmaktadır. Kristalografik gözenek ana metalin yüzey pürüzlülüğü ve elektrolit faktörü ile oluşmaktadır. Yabancı maddelerden dolayı olan gözenek ana metal yüzeyindeki kalıntıların sebep olduğu pürüzlülük veya kaplama içerisindeki kalıntıların nedeni ile oluşur. Gözenekler kaplamanın sünekliliğini ve elastik modülünü düşürür, hidrojen kırılganlığına neden olur böylece kaplamanın mekanik özelliklerini düşürürler.

Kaplamadan içeri doğru ilerleyen ve ana malzemeye ulaşmış gözenek korozyon direncini düşürür. Şekil 5.3'te kaplamada oluşan gözenek ve çatlak çeşitleri görülmektedir.



Şekil 5.3. Kaplamalarda oluşun gözenek ve çatlak çeşitleri [3]

Kaplamalarda oluşan gözenek ve çatlaklar Şekil 5.3'teki harflere göre aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

a), b), c), d) Ana metalden kaplamaya doğru uzanan kanal, oval ve eğimli kanal şeklinde gözenek

e) Ana metalden başlayıp kaplama yüzeyine ulaşamayan gözenek

f) Kaplamanın içinde başlayıp kaplamanın yüzeyine ulaşmayan gözenek

g) Kaplamanın yüzeyinde olan ana metale ulaşmayan gözenekler

h) Karma gözenekler

i) Ana metalin üzerine yerleşir ve hidrojen basıncının (ana metal ile solüsyon ilişkisi ile oluşur) kaplamayı bölgesel olarak kaldırması ile oluşur.

j) Yüzeye paralel ilerleyen çatlaklar. Çatlaklar enine, kapalı ve yüzey çatlağı olarak görülmektedir.

k) Bu çatlak türü genellikle krom kaplamalarda görülür.

l) Katmanlar şeklinde süreksizlik

m) Kanal tipi ve daire tipinin birleşmiş hali

n) Ana malzemedeki V şekilli çentiklerden dolayı oluşur

o) Ana malzemedeki U şekilli çentiklerden dolayı oluşur

p) Döküm veya toz metal parçalarda ana malzemede görülen gözenekler sonucu oluşur.

s) Kaplamadaki oksit, hidroksit sülfat kalıntılarından dolayı
t) Çelik yüzeyinin temizlenmesi (asit, parlatma) sonrasında kalıntılar

5.3. Kompozit Kaplama

Metal elektrokaplama işlemine asal parçacıkların eklenmesi, araba motorlarındaki kendinden yağlamalı yüzeylerin grafit-bakır kompozit kaplamasıyla başlamıştır. 1990 yıllarda sonra nano yapıdaki metallerin ortaya çıkması, elektro kaplama tekniğine farklı yeni nano metal malzemeleri sağlamıştır. Bu malzemeler nano kristal kaplamalar, nano teller, nano tüpler, nano çok katmanlılar ve nano kompozitlerdir [38, 39].

Matris metali genellikle Ni, Cr, Cu, Zn ve Sn olabilir. Saçınan parçacıklar katı ve 5 μm'den büyük değillerdir. Kaplamaya takviye edilen yüksek saflıktaki bu parçacıklar; metalik tozlar, sert oksitler (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2), karbürler (WC ve SiC), elmas ve polimerler ve bunların benzeri yapılardır. Nano kompozitlere büyük ilginin sebebi, nano parçacıkların fonksiyonel ve yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Nano parçacıklar sayesinde kaplamanın tane boyutu küçülmekte, mekanik dayanımı artmakta ve fiziko kimyasal özellikleri gelişmektedir [1].

5.3.1. Nano elmas

Nano elmas, galvanik kompozit kaplamada metalik tabana katkı maddesi ve güçlendirici olarak ilave edilen ve araştırmacılar tarafından günümüzde dikkate alınan bir malzemedir. Nano elmas sahip olduğu alışılmamış birkaç özelliği ile bilinen katkı maddelerinden farklılık göstermektedir. Nano elmas parçacıklar geniş özel yüzeye sahiptirler (450 m^2/g üzeri) ve bu özelliği ile kompozit malzemelerle gelişmiş bütünleşme veya birleşme sağlarlar. Son derece küçük boyutludurlar (6-7 nm), neredeyse oval veya daire seklindedirler ve yüksek yüzey enerjileri vardır [22]. Resim 5.3'te ticari amaç kullanılan nano elmas tozu görülmektedir.



Resim 5.3. Nano elmas kuru tozları [8]

Üretim işlemi iki kademeden oluşmaktadır;

1) Patlama: karışık patlayıcı maddelerin patlamasıyla ultra saçınımlı elmas-grafit tozları ağırlıkça % 40–60 saf elmas içeren siyah tozdan oluşur. 3227 ºC' de ve 20 GPa basınçta 0,1–0,5 mikro saniyede oluşur.
2) Elmas karışımını kimyasal temizle, saf nano elmas (Ultra saçınımlı patlamış elmas-UDD), ağırlıkça % 99,5 saf elmas içeren gri toz meydana getirir. İşlem sıcaklığı 230–305 ºC' dir [8].

Elmas veya elmas benzeri katkı maddeleri kaplama banyosuna eklendiğinde, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl iletkenliği, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek elektriksel direnci nedeni ile iyi sonuçlar elde edilir [24]. Kaplama çözeltisine nano elmas ilavesinin 5 g/l ile 40 g/l arasında olduğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Elmasın yüksek sertlik ve aşınma direncinden dolayı kesici takımlara uygulanan elmas krom kaplama geniş kullanım alanı bulmuştur. Nano elmas takviyeli elektrokaplama, sentetik nano elmas üretimi ile daha geniş alanda kullanılmaya başlanmıştır [23].

5.3.2. Kompozit kaplamaların üretim yöntemleri

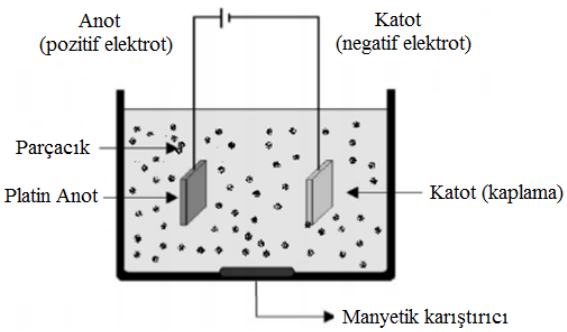
Elde edilecek olan kompozit kaplamın sahip olacağı özelliklere etki eden önemli faktörlerden birisi de kullanılacak olan kaplama tekniğidir. Bu nedenle seçilecek olan kaplama tekniği ve bunlara etki eden parametrelerin iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir.

Kompozit kaplamaların üretiminde kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

1) Lazerle alaşımlandırma
2) Lazerle giydirme
3) Isıl sprey
4) Kimyasal buhar çökeltmesi (CVD)
5) Fiziksel buhar çökeltmesi (PVD)
6) Isıl buharlaştırma
7) İyon bombardıman ile buharlaştırma
8) Toz metalurjisi tekniği
9) Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem ile kompozit kaplama, mikron ya da nano boyuttaki inert ve sert parçaların bir kaplama çözeltisine ilave edilip bu parçacıkların katotta bir alaşım ya da metal matris içerisinde biriktirilmesi ile elde edilir. Elektrokimyasal olarak elde edilen kaplamaların genel özellikleri endüstriyel gereksinimlere cevap verecek seviyededir. Bu yöntemin diğer kompozit kaplama tekniklerine önemli üstünlükleri daha homojen bir kaplama üretilmesi, kaplama hızının daha yüksek olması, düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı, karmaşık şekilli yüzeylerin daha kolay elde edilmesidir. Ayrıca kaplama kalınlığı ve morfolojinin elektrokimyasal parametreler (pH, akım yoğunluğu, sıcaklık vb.) ile daha kolay kontrol edilmesi, düşük seviyede kirliliğin oluşması, daha gelişmiş mekanik ve fiziksel özelliklere sahip kaplama elde edilmesi ve işletim ve kurulum maliyetinin daha düşük olmasıdır. Elektrolitik kaplama yönteminde, sulu sistemlerden çok çeşitli parçacık ve metal matris kombinasyonlarını kullanabilme imkânı ile çok sayıda farklı kompozit kaplamalar elden edilmektedir. Elektrolitik kaplama yönteminin nano kompozit üretimine olanak vermesi bu yönteme olan ilgiyi arttırmıştır.

Elektrokimyasal olarak kompozit kaplama elektroforetik ve elektrolitik iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Elektrolitik kaplama tekniğinde kompoziti oluşturacak matris çözeltisi içinde askıda duran dağılmış parçacıklar (metalik, metalik olmayan veya polimerik), matrisi oluşturan iyonlar ile birlikte katot yüzeyinde biriktirilir. Şekil 5.4'te elektrolitik kaplama sisteminde kullanılan kaplama banyosu görülmektedir.



Şekil 5.4. Elektrolitik kompozit kaplama sisteminde kullanılan elektroliz sistemi [12]

Şekil 5.4'te görüldüğü gibi bu yöntemde deney düzeneği genel olarak bir elektrolit içerisine daldırılmış bir çift elektrottan oluşur. Elektrotlardan birine doğru akım üreticinin pozitif kutbu diğerine negatif kutbu bağlanmıştır. Pozitif kutuplu elektrot anot, negatif kutuplu elektrot ise katot adını almaktadır. Sistemden akım geçtiğinde elektrolit içerisinde bulunan katyonlar katot yüzeyinde $Me^{n+} + ne^{-} \rightarrow Me°$ reaksiyonuna göre indirgenirler. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan elektronlar ya anodik çözünme (çözünen anotlar) ya da suyun parçalanma reaksiyonundan (çözünmeyen anotlar) açığa çıkan elektronlardır. Katyonların katot yüzeyinde birikmesi elektrokimyasal reaksiyonlar çerçevesinde gerçekleşirken parçacıkların birikmesi genel olarak hidrodinamik şartlarla gelişen mekanik yapışmadır [12]. Kompozit kaplamalarda aşağıda belirtilen özelliklerde değişmeler görülmektedir:

1) Mukavemet ve bağlayıcı etkisinde artış
2) Aşınma özelliklerinde gelişme (aşınma direnci artışı, sürtünme katsayısı azalışı ve kayma özelliklerinde gelişme)
3) Korozyon dayanımı artışı
4) Termal direnç artışı
5) Katalitik özelliklerinde gelişme
6) Pürüzlülük ve yapıdaki gözeneklilikte azalma
7) Dekoratif özelliklerinde gelişme
8) Bariyer etkisi oluşturma (termal ve elektrik izolasyonu gibi)

Kompozit kaplamaların saf metal kaplamalara kıyasla yüksek mikro sertlik ve aşınma direnci gibi daha gelişmiş mekanik, aşınma ve korozyon özelliklere sahip olması, takviye parçacıklarının dispersiyon sertleştirme mekanizması ile açıklanmaktadır. Bu

mekanizmaya göre takviye parçacıkların aşağıda belirtilen üç özelliği kaplamanın mekanik özelliklerini önemli derecede etkilemektedir:

1) Parçacıkların sertliği ve boyutu
2) Kaplama içindeki dağılımı
3) Kaplama yapısındaki ağırlıkça oranı

Oksitler, nitrürler, borürler ve karbürler gibi sert parçacıkların varlığı matris malzemesinin deformasyon direncini önemli ölçüde arttırır. Bu parçacıklar, homojen bir biçimde kaplamaya dağılarak deformasyonun oluşmasını sağlayan dislokasyonların hareketini engeller. Ayrıca bu inert ve sert parçacıklar tanelerin büyümesini engelleyerek daha ince taneli bir yapı oluşumuna sebebiyet verir. Bu tane inceltici özelliği yine malzemenin daha dayanıklı olmasını sağlar. Dispersiyon güçlendirici etki üzerine parçacıkların tane boyutu çok önemlidir ve tane boyutunun düşürülmesiyle bu etkinin arttığı görülmektedir. Kaplama işleminde mikro boyuttaki parçacıklar kullanıldığında, bu parçacıklar kristalin sadece kenar ve sınırlarında birikme göstermektedir ve "kristaller arası" olarak isimlendirilmektedir. Nano boyutlu parçacıklarda ise parçacıklar hem kristal içerisine hem de sınır bölgelerine yerleşmekte ve "kristal içi" olarak isimlendirilmektedir. Dispersiyona etki eden diğer bir özellik parçacığın kaplama içerisindeki ağırlıkça yüzde miktarıdır. Bu değer akım tipi, akım yoğunluğu, sıcaklık, pH, elektrolit bileşimi ve karıştırma hızı gibi kaplama işleminin gerçekleştirildiği parametrelere göre değişim gösterir [44].

5.3.3. Kompozit kaplama işlemine etki eden parametreler

Elde edilecek olan kompozit kaplamanın yapısındaki parçacık dağılımı ve ağırlıkça % miktarı, morfolojisi, kristal yapısı ve neticede kaplamanın sahip olacağı tüm mekanik, tribolojik ve elektrokatalik özellikler elektrokimyasal kaplama yönteminin işlem parametrelerine bağlıdır. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak yapılan kaplama işlemine etki eden işlem parametreleri aşağıda belirtildiği şekildedir:

1) Uygulanan akım yoğunluğu ve tipi
2) Çalışma sıcaklığı
3) Kaplama banyosunun pH değeri
4) Banyo bileşimi
5) Karıştırma hızı

Uygulanan akım yoğunluğu ve tipi

Elektroliz işleminde doğru akım (DC), farklı akım frekanslarında uygulana bilinen darbeli akım (PC) veya katotun kısa süreli anodik olarak yüklendiği periyodik akım olmak üzere farklı akım tipleri kullanılmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça kristallerin oluşma hızı artar ve kaplama ince taneli bir yapı gösterir. Akım yoğunluğu daha da artınca katolit bölgesinde bir iyon fakirleşmesi meydana gelir, kaplama yüzeyinde yer yer tozlaşma görülür ve kaplama homojen olmaz. Akım yoğunluğunun optimum değerden düşük olması durumunda ise kaplama iri taneli, kaba bir mikro yapıya döner.

Çalışma sıcaklığı

Elektrokimyasal kompozit kaplama işlemi genellikle kullanılan metal kaplama banyosunun kaplama sıcaklığı aralığı içerisinde gerçekleştirilmektedir. Parçacık yüzey kompozisyonu, elektrolitin viskozitesi ile yoğunluğu ve metal kaplanma hızı gibi parametrelerin hepsi sıcaklıkla beraber değişim göstermektedir. Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyon hızını artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Diğer taraftan katot polarizasyonunu azalttığı için büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen fazla voltajını da azalttığından hidrojen çıkışı kolaylaşmakta ve kaplama süngerimsi yapıda olmaktadır.

Kaplama banyosunun pH değeri

Banyo içerisine ilave edilen parçacıkların yüzeyine elektrolit içerisinde bulunan iyonlara benzer şekilde H^+ iyonları da tutunur. Bu nedenle banyonun pH değerine, kaplama banyosunun bileşimi ve banyoya ilave edilen parçacıkların türü, şekli ve tipinin önemli etkileri vardır. Ayrıca parçacık yüzeyine tutunan H^+ iyonları parçacıkların katot yüzeyine tutunmasını etkileyeceğinden kaplamanın parçacık içeriğine dolaylı katkısı olmaktadır.

Banyo bileşimi

Elektrolit bileşenleri tasarlanan kompozit kaplama türüne bağlı olarak belirlenir. Banyo bileşiminin oluşturulmasında, istenilen parçacık özelliklerine göre daha az kısıtlamalar vardır. Arzu edilen kompozitin matrisini oluşturacak bileşene göre kaplama banyosu

oluşturulmaktadır. Temel banyo bileşenlerinin parçacık kaplanma mekanizması üzerine önemli etkileri olduğu kanıtlanmıştır. Banyodaki metal konsantrasyonun artması ile parçacık üzerine tutunan metal miktarının, artmaktadır. Ayrıca elektrolit içerisinde metal iyonu konsantrasyonunun artışına bağlı olarak hem parçacık-elektrot etkileşiminde hem de parçacık kaplanmasında bir artış meydana gelmektedir. Banyo içerisindeki organik safsızlıklar genellikle daha kırılgan, yüksek iç gerilimli ve daha koyu renkli kaplamalara neden olur. Metalik safsızlıklar ise, zayıf yapışma, düşük katot verimi, kırılgan gevrek bir yapı, yanmış ve rengi solgun kaplamalara neden olur.

Parçacık etkisi

Temel olarak parçacığın seçimi, talep edilen ve ticari bakımdan değeri olan kompozit kaplamaya bağlı olarak belirlenir. Seçilen parçacığın çözeltideki miktarı, boyutu ve geometrik şekli kompozit kaplamadaki parçacık içeriğini belirler. Elektrolit içerisindeki parçacık miktarı değişiminin elde edilen kompozit kaplamanın parçacık içeriği üzerine etkisi; kullanılan parçacığın karakteristiği (tipi, boyutu, şekli) ve kaplama işleminin gerçekleştirildiği temel elektrokimyasal parametreler (pH, akım yoğunluğu vb.) çerçevesinde bir davranış göstermektedir. Parçacık miktarı artışı, parçacıkların katot yüzeyine tutunma şansını arttırmaktadır. Bu durum kompozitteki parçacığın ağırlıkça yüzdesinin artmasına sebebiyet vermektedir. Yalnız banyodaki parçacık miktarının arttırılmaya devam edilmesi, parçacıklar arasındaki etkileşimi arttırmakta ve bu durum parçacık topaklanmasına, dolayısıyla kaplamadaki parçacık içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi bu durum özellikle nano boyutlu parçacıklar ihtiva eden banyolar için önemli bir sorundur. Parçacık şekli, kaplama banyosu içerisindeki parçacığın özellikli yüzey enerjisini belirlemektedir. Bu yüzey enerjisine bağlı olarak elektrolit içerisindeki iyonlar parçacık yüzeyinde tutunurlar ve sonuçta her parçacık şekline (küresel, düzensiz, fiber) göre tutunan iyon miktarı farklı olduğundan parçacık/katot tutunma gücü de farklılık gösterir. Parçacık boyutundaki değişimin kaplama yapısındaki parçacığın ağırlıkça yüzdesine etkisi, kullanılan parçacık türüne göre özellikli davranış gösterir [12].

Elektrokimyasal kompozit kaplama mekanizması

Parçacıkların matris içerisinde birikmeleri (i) elektroforotik etki (ii) mekanik karıştırma (iii) tutunma (iv) konveksiyon ve difüzyon kavramlarıyla açıklanmıştır. Bu modeller çerçevesinde inert parçacık ve metal iyonlarının katot yüzeyinde beraber birikmesini genel olarak beş adımda özetleyebiliriz. Buna göre;

1) Elektrolit içerisindeki parçacıkların üzerinde iyonik bulutu oluşması,

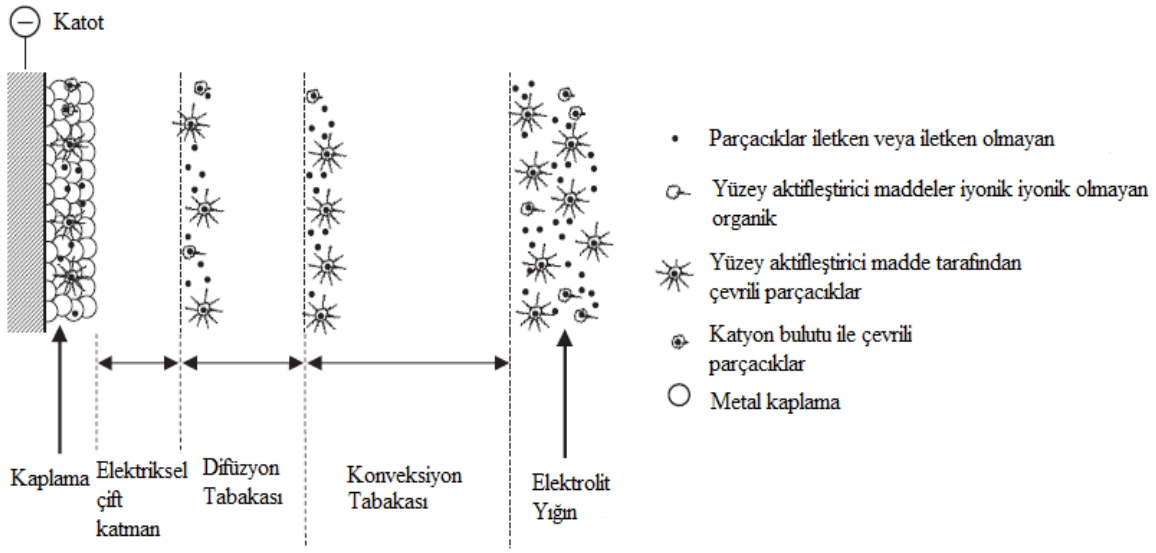
2) Konveksiyon ile kütle transferi: bu adımda parçacıklar ve katyonlar (+ yüklü elektron) konveksiyon ile katota doğru yönelirler.

3) Difüzyon ile kütle transferi: Konveksiyon bölgesinden difüzyon sınır tabakasına ve oradan konsantrasyon sınır tabakasına geçiş gerçekleşir (inert parçacıkların katyonlara yapışarak katota yönlenmeleri özellikle bu aşamada belirgindir).

4) İnert parçacıkların katota bağlanması ve

5) Parçacığın matris ile birleşmesi ve metal matrise gömülmesi, metal tabakasının büyümesi

Şekil 5.5'te kompozit kaplama oluşum mekanizması görülmektedir.



Şekil 5.5 Parçacığın metal matrisle birleşme adımları

5.3.4. Nano elmas takviyeli krom kaplama

Krom kaplamalar malzeme yüzeylerinin sertliği ve aşınma direncini artırmak amaçlı ve yapılırlar. Kalın kaplanan krom tabakasının yüksek maliyeti ve teknolojik komplikasyonları vardır. Krom kaplama kalınlığını azaltmak, özellikle fiziksel ve mekanik özelliklerini artırmak için nano elmas takviyesi yapılmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar, krom 6^+ bazlı banyoda yapılan kaplamaların mikro sertlik ve aşınma direnci değerlerinin arttığını, sürtünme katsayısının düştüğünü göstermiştir. Kaplama içerisine katılan nano elmas (NE) ağırlıkça %0,3-1 değerindedir. Yapılan araştırmalar, aşınma direnci ve sertlik değerinin solüsyona katılan NE miktarına bağlı olduğunu, solüsyona katılan NE miktarının artması ile mekanik özelliklerin belli bir değere kadar arttığını göstermiştir.

NE parçacıkları topaklanmaya eğilimlidirler. Nano boyuttaki parçacıklar birleşerek mikron büyüklüğüne gelirler. Krom kaplama banyosundaki elmas topağın çapı 4530 nm'dir. NE kaplamaya ulaştığında 204 nm boyutuna ulaşır. Bu durum, nano elmasın elektrot katmanı yakınında iyi dağılması ve kaplama içerisinde ince parçacıkların birleşmesi ile açıklanabilir [51].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Malzeme

Bu tez çalışmasında, Höganas AB firmasından kullanıma hazır olarak temin edilen, su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş ve ön alaşımlanmış (Bkz. Şekil 3.5 c) %2 Cu-0,7 C katkılı Astaloy Mo, kısmi (difüzyonla) alaşımlanmış (Bkz. Şekil 3.5 b) %0,2 C katkılı Distaloy AB ve % 0,5 C katkılı Distaloy AB tozları kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan tozun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 ve 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Bu tez çalışmasında kullanılan toz bileşimi ve toz özellikleri

Toz Kodu	Baz toz	%C	%Cu	%Ni	%Mo	%MnS	%Fe	%Zn -St	%H. Wachs
69.02.53	Astaloy Mo	0,7	2	*	1,5	*	Kalan	0,8	*
69.02.507	Distaloy AB	0,2	1,5	1,7	0,5	0,5	Kalan	*	0,9
69.02.510	Distaloy AB	0,5	1,5	1,7	0,5	0,5	Kalan	*	0,9

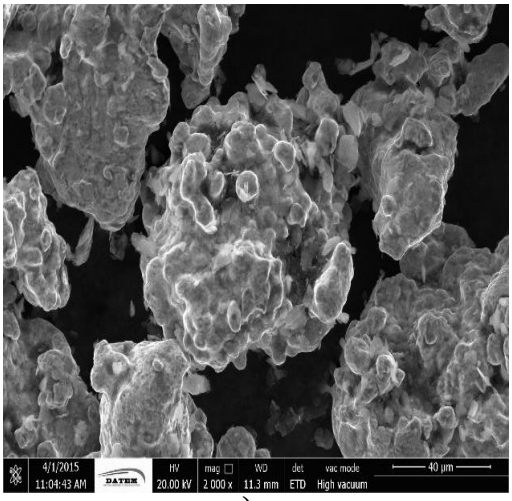
Çizelge 6.2. Bu tez çalışmasında kullanılan tozun fiziksel özellikleri

Toz Kodu	Baz toz	Görünür Yoğunluk(g/cm^3)	Akıcılık (s/50 g)	Ham Yoğunluk (600 MPa)
69.02.53	Astaloy Mo	3,26	33	7,05
69.02.507	Distaloy AB	3,05	35	7,00
69.02.510	Distaloy AB	2,97	34	7,04

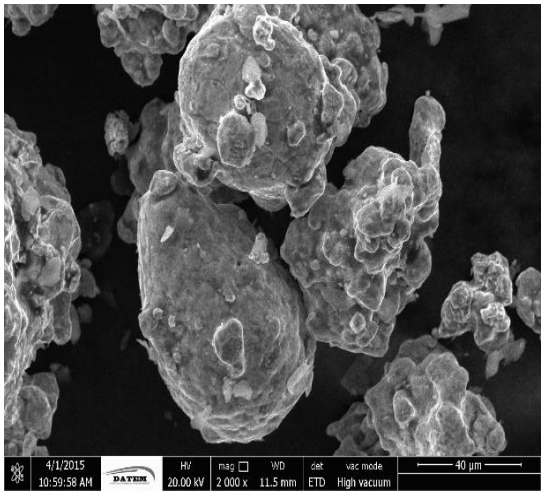
Kimyasal bileşim ve mekanik özellikler sinterlenmiş makine parçalarının özelliklerini belirlemede yaygınca kullanılan faktörlerdendir. Fe-Cu; yoğunluk, Fe-Cu-C; çekme ve akma mukavemeti, Fe-Ni-Cu-Mo-C; eğilme mukavemeti gibi mekanik özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır [38]. Toz metalurjisi ile üretilen tozlarda Mo karbür oluşturucu element olması nedeni ile dayanımı artırmak için katılmaktadır. Demir esaslı tozların içerisine Cu tozu, sinterlemeyi sıvı faz mekanizması ile oluşmasını sağladığı için katılmaktadır. Cu miktarındaki artış malzemenin genleşmesine ve boyutsal değişimine neden olmakta bu karışımın içerisine C ilave edilerek boyutsal değişim minimize

edilmektedir. C UF4 sertliği artırmak ve yağlayıcı etkisi oluşturmak için kullanılmaktadır. Ni yer alan katı eriği oluşturarak ve heterojen bir mikroyapı sunarak dayanımı artırmakta ve MnS talaşlı imalatta işlenebilirliği artırdığı için kullanılmaktadır [25]. Tozlara yağlayıcı olarak çinko stearat ve Hoechst wachs katılmıştır.

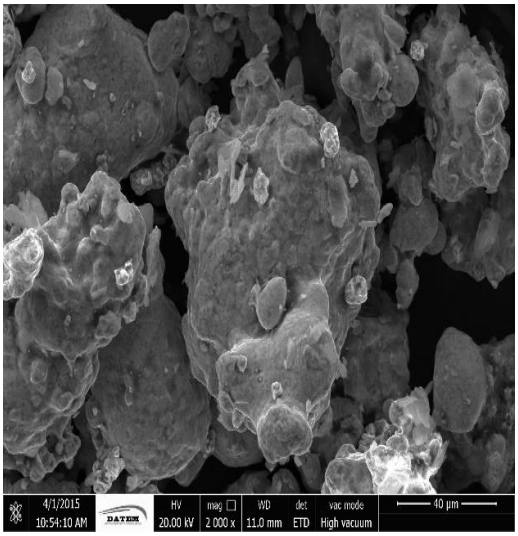
Bu tez çalışmasında kullanılan tozların taramalı elektron mikroskopu (SEM) altında alınan görüntüleri Resim 6.1'de görülmektedir. Su atomizasyonu ile üretilen tozların hızlı soğuma nedeniyle yüzeyleri düzensiz ve pürüzlüdür. Toz boyutları 50-150 mikro metre aralığındadır.



a)



b)

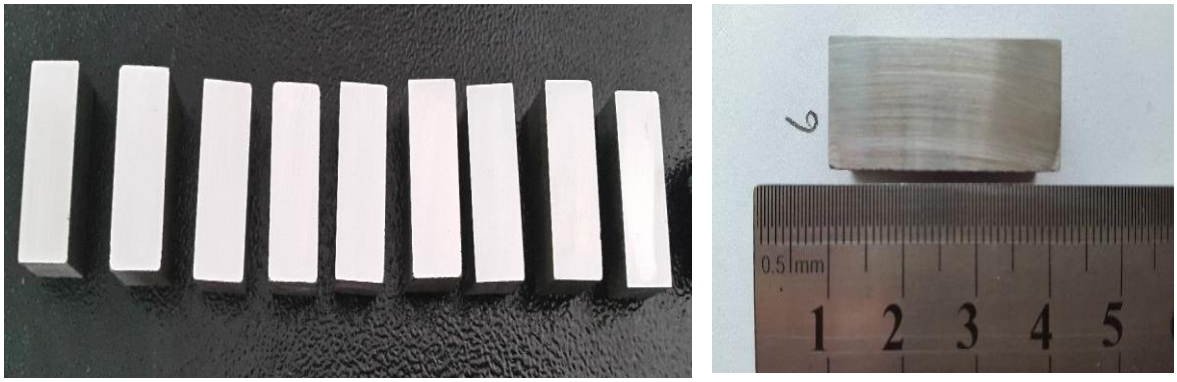


c)

Resim 6.1. Tez çalışmasında kullanılan tozların SEM görüntüleri a) Astaloy Mo b) %0,2 C katkılı Distaloy AB c) %0,5 C katkılı Distaloy AB

6.2. Presleme

Toz Metal numuneler Gazi Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Laboratuvarı'nda hidrolik pres kullanılarak preslenmiştir. Farklı gözeneklilik oranlarında numuneler elde etmek için Astaloy Mo, %0,2C Distaloy AB ve %0,5C Distaloy AB tozları, üç farklı presleme basıncında 420 MPa, 550 MPa ve 700 MPa olmak üzere preslenmiştir. Presleme basınçları numunelerin endüstriyel olarak üretilebilirliği dikkate alınarak seçilmiştir. Höganas AB Firmasından alınan basınç yoğunluk grafiklerinden yararlanarak Astaloy Mo ve Distaloy AB tozlarının kalıba konulacak toz miktarı hesaplanmıştır. Tozlar hassas terazi ile tartıldıktan sonra, kalıpta tek yönlü olarak preslenerek ölçüleri yaklaşık 12,7*31,7*10 mm olan numuneler elde edilmiştir. Tozların kalıp içerisinde homojen dağılımına dikkat edilerek, presin yükte kalma süresi bütün numunelerde eşit tutulmuştur. Resim 6.2'de üretilen 9 adet numune görülmektedir.



a) b)

Resim 6.2. a) 3 farklı basınçta sıkıştırılmış 9 numunenin görüntüsü b) Distaloy AB tozunun 700 MPa basınçla sıkıştırılması ile elde edilen metal numune

6.3. Sinterleme

Sinterleme işlemi Toz Metal Tic. ve San. A.Ş. firmasındaki endüstriyel ölçekli fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi süresince koruyucu atmosfer gazı olarak endogaz kullanılmıştır. Sinterleme fırını kademeli olarak 1120 ºC'ye kadar ısıtılmış ve 30 dakikada sinterleme işlemi yapılmıştır.

6.4. Kaplanmamış Toz Metal Numunelerin Karakterizasyonu

Toz metal numunelerin karakterizasyon testinde yoğunluk ölçümü, optik-SEM incelemesi, XRD analizi, makro sertlik ölçümü, mikro sertlik ölçümü ve korozyon testleri yapılmıştır.

6.4.1. Yoğunluk ölçümü ve toplam gözeneklilik hesabı

Gözenekli toz metal parçaların yoğunlukları Arşimet prensibinden yararlanarak hesaplanmıştır. Deneyler Gazi Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Resim 6.3'teki yoğunluk ölçme terazisi kullanılarak, numunenin havada ve sudaki ağırlıkları ölçüldükten sonra (Eş. 6.1)'deki Arşimet eşitliği ile yoğunluk hesaplanmıştır. Her parçanın toplam gözenekliliği, (Eş. 6.2) denklemi ve teorik yoğunluğu (Eş. 6.3) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{mH}{mH-mS}.0{,}998 \qquad (6.1)$$

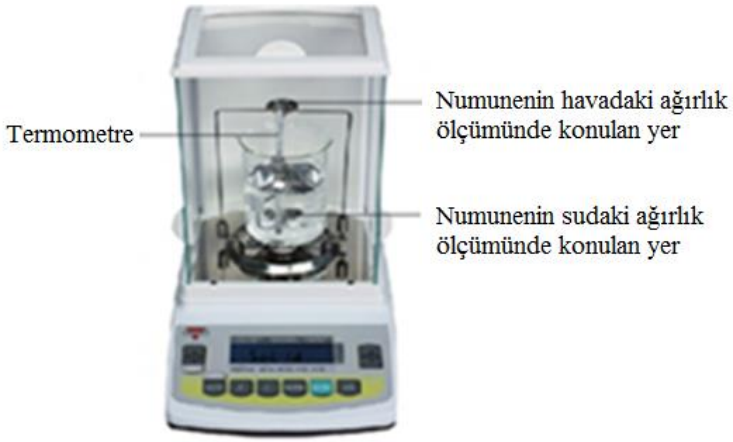
Denklemde;

ρ : Sinterlenmiş parça yoğunluğu (g/cm^3),

mH : Parçanın havadaki ağırlığı (g),

mS : Suda ağırlık (g),

0,998 : Suyun 23 ºC'deki yoğunluğudur.



Resim 6.3. Yoğunluk ölçme aparatlı hassas terazi

$$P = (1 - \frac{\rho}{\rho Teorik})x100 \quad (6.2)$$

Denklemde;

P : Gözeneklilik Oranı (%) , (% G.O.)

ρ_{Teorik} : Parçanın teorik yoğunluğudur (g/cm^3) [40]

$$\rho_{Teorik} = \rho_A \,\%\, A + \rho_B \,\%\, B \quad (6.3)$$

Denklemde;

ρ_{Teorik} : Parçanın teorik (gerçek) yoğunluğudur (g/cm^3)

%A, %B: A ve B tozunun ağırlıkça % oranı

ρ_A, ρ_B : A ve B tozunun teorik yoğunluğudur (g/cm^3) [18]

Hesaplamalarda, karbon yoğunluğu, $\rho_C = 2{,}24$ g/cm^3, bakır yoğunluğu ρ_{Cu} =8,94 g/cm^3, nikel yoğunluğu ρ_{Ni} =8,90 g/cm3, molibden yoğunluğu ρ_{Mo} =10,28 g/cm^3, mangan sülfür yoğunluğu ρ_{MnS} =4,00 g/cm^3, demir yoğunluğu ρ_{MnS} =7,87 g/cm^3, h.wachs yoğunluğu $\rho_{h.wachs}$ =1,09 g/cm^3 ve çinko stearat yoğunluğu $\rho_{Zn\text{-}St}$ =1,09 g/cm^3 alınmıştır.

6.4.2. Optik-SEM incelenmesi

ASTEK Firmasında, matkap freze tezgâhında 10x12 mm kesit alanı oluşacak şekilde kesilen toz metal numunelerin, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri için yüzey hazırlama işlemleri Gazi Üniversitesi Toz Metalürji Laboratuvarı'nda Struers Labopol-1 otomatik zımparalama parlatma cihazında yapılmıştır. Struers marka bakalite alma cihazında bakalite alınan numuneleri zımparalama işlemi, akan su altında sırasıyla, 240, 400, 600, 1000, 1200 ve 2500 radyal SiC zımpara kullanılarak yapılmıştır. SiC zımparalar arasındaki geçişlerde çalışma elektrotu akan su ile yıkanmış, saf su ile durulanmış, numunelerin gözenekli toz metal olması nedeniyle, yüzeylerinin lekelenmelerini ve pas oluşumunu önlemek için, kurutma makinesi ile kurutulmuştur. Daha sonra 3µm ve 1 µm elmas süspansiyonlarla keçe ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler akan su altında yıkanmış, saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur.

Numunelere zımparalama parlatma işleminin ardından, aseton içinde 10 dakika ultrasonik temizleme yapılmıştır. Resim 6.4'te otomatik zımparalama parlatma cihazı ve bakalite alınan ve yüzeyi parlatılan numuneler görülmektedir. Toz metal numunelerin parlak yüzey görüntüleri Resim 6.5'te görülen Olympus GX79 optik mikroskobu ile incelenmiştir. 9 numunenin her birinin yüzeyinden 100X, 200X ve 500X büyütme yapılarak resimleri çekilmiş ve kaydedilmiştir. Numunelerin yüzey gözeneklilik ölçümü, her bir numunenin farklı bölgelerinden optik mikroskop yardımı ile 7 ayrı fotoğraf çekilerek ve İmageJ programı kullanılarak hesaplanmıştır.



a) b)

Resim 6.4. a) Zımparalama parlatma cihazı b) Bakalite alınmış numuneler



Resim 6.5. Optik mikroskopta toz metal gözenek analizi

Numunelerin SEM görüntülemeleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri TCDD birimi olan DATEM'de Tahribatlı ve Tahribatsız Muayene Müdürlüğü'nde yapılmıştır. SEM'de incelenecek numunenin yüzeyi bir elektron demeti ile

taranır ve yansıyan (ya da geri-saçınan) elektron ışınları toplanır ve tarama hızı ile aynı hızda katot ışınım tüpü üzerinde gösterilir. İstenildiğinde fotoğraf olarak kaydedilebilen görüntü numunenin yüzey ayrıntılarını vermektedir. İncelenecek yüzeyin elektrik açısından iletken olması gerekmektedir [52]. SEM analizleri Resim 6.6'da görülen FEI QUANTA 450 FEG cihazından elde edilmiştir. Numune görüntülerinin SEM'de elde edilebilmesi için, numunelerin toz metal olması nedeniyle Arşimet deneyi sonrası ve yüzey temizliği sonrası malzemelerin neminin giderilmesi için 100ºC'de 10 dakika fırınlanma yapılmıştır.



Resim 6.6. SEM analiz cihazı

6.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

TM numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezindeki STM/AFM Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (HRXRD) ölçümleri, CuKα (λ=1,540598Aº) kaynaklı APD 2000 PRO XRD cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Toz metal numunelerinde özellikle MoC bileşiğinin varlığı tespit edilmiştir.

6.4.2. Makro sertlik ölçümü

Sinterleme sonrası toz metal numunelerin makro sertlik deneyleri Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Makro sertlik testinde sinterlenmiş çeliklerde ve yumuşak çeliklerde genellikle Rockwell B test metodu (HRB) kullanılmasından dolayı, HRB tercih edilmiştir. 1/16" bilya uç ve 10 kg ön yükleme,100 kg tam yük uygulanarak 9 farklı numune için test yapılmıştır. Her numune için 7 ölçüm değeri alınmıştır.

Bulut firmasına ait DIGIROCK sertlik test cihazı ve sertlik ölçüm örneği Resim 6.7'de görülmektedir.



a) b)

Resim 6.7. a) Sinterlenmiş toz metal numunelerin makro sertlik ölçüm cihazı b) Dijital ölçüm sonucu ekranı

6.4.3. Mikro sertlik ölçümü

Zımparalama, parlatma ve ultrasonik temizleme yapılan numunelerin mikro sertlik ölçümü Resim 6.8'de görülen Matsuzawa HWMMT-X3 sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır.



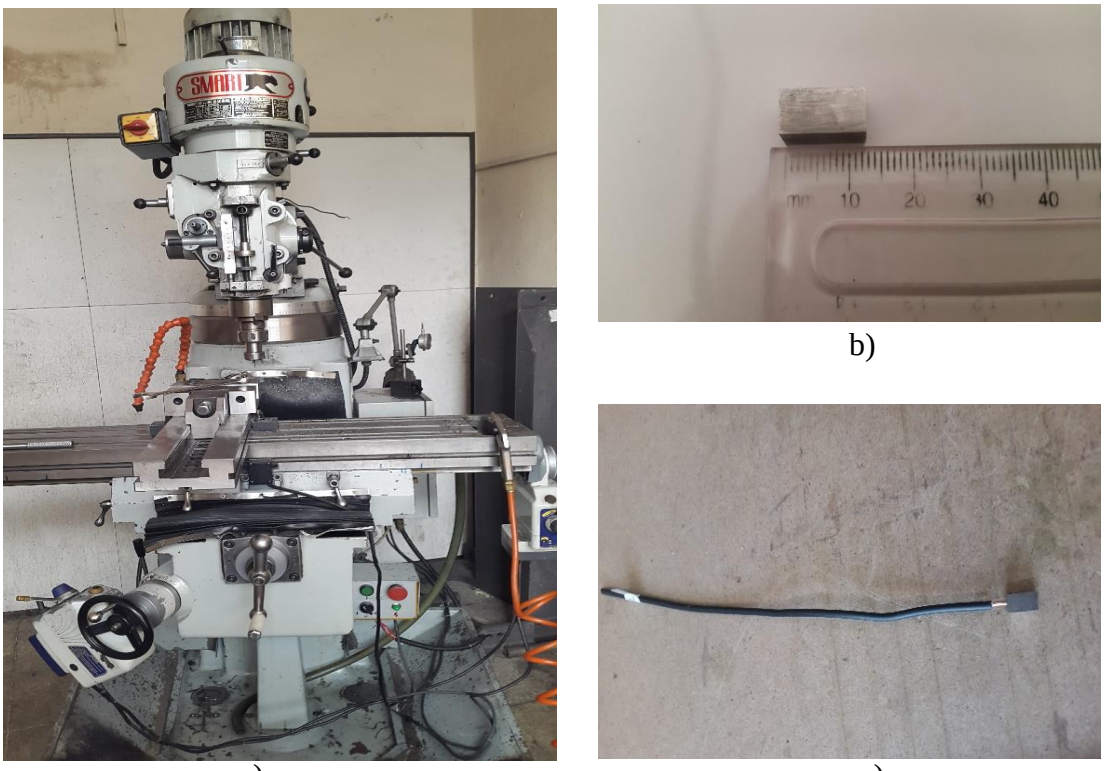
a) b)

Resim 6.8. Mikro sertlik ölçüm cihazı a) Numuneye sertlik testi uygulanması b) Mikro sertlik ölçümü

6.4.4. Korozyon testi için çalışma elektrotu hazırlanması

Kaplanmamış toz metal malzemeden çalışma elektrotunun hazırlanması

12,7x31,7x10 mm boyutlarındaki sinterlenmiş numuneler ASTEK Firmasında, matkap freze tezgâhında kesilerek yaklaşık 0,4 cm^2 yüzey alana sahip ve 12 mm boyunda numuneler elde edilmiştir. Deney hücresinin ağız kısmının küçük olması nedeniyle, numune yüzey alanı küçük tercih edilmiş ve farklı basınçta üretilmiş her malzemeden 3 adet olmak üzere toplam 27 adet numune kesilmiştir. Kesilen parçaların üst kısmı, 2mm çapında matkap ucu ile kör delik delinmiş ve 15 cm boyunda, 2,5 mm çapında izoleli bakır tel sıkı geçme ile bu parçalara tutturulmuştur. Resim 6.9'da matkap freze tezgahı ve hazırlanan elektrot numuneleri görülmektedir.



a) b) c)

Resim 6.9. a) Matkap freze cihazı, b) Kesilmiş toz metal numune örneği c) Sıkı geçme yapılmış bakır telli toz metal numune

İzoleli bakır tel sıkı geçirilmiş numunelerin iletkenlik kontrolü, voltmetre ile ölçüldükten sonra, sabit yüzey alan oluşturacak şekilde soğuk bakalit (reçine ve sertleştirici) ile kaplanarak çalışma elektrotunun hazırlanması tamamlanır. İzoleli bakır tel geçirilmiş

numuneler ve bakalite alınmış çalışma elektrotları Resim 6.10'da görülmektedir. Bakalite alınan çalışma elektrotları iletkenliği voltmetre ile tekrar kontrol edilmiştir.



a)



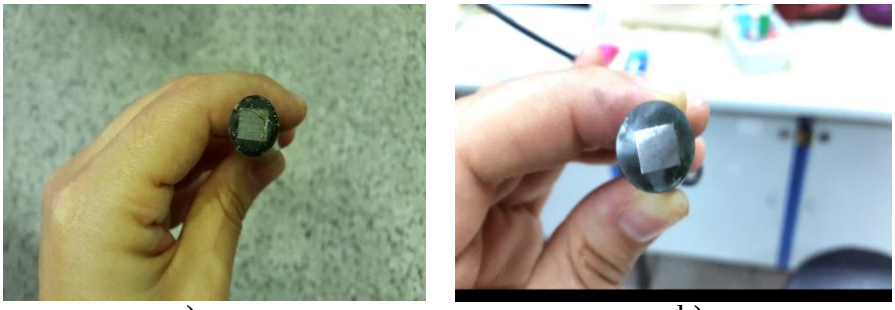
c)

Resim 6.10. a) Bakır tel sıkı geçme yapılmış numuneler b) Bakalite alınmış çalışma elektrotları

Çalışma elektrotu yüzey temizliği

Kaplanan çalışma elektrot yüzeyleri Gazi Üniversitesi Toz Metalürji Laboratuvarı'nda Struers Labopol-1 otomatik zımparalama parlatma cihazında zımparalanmış ve parlatılmıştır. Zımparalama işlemi akan su altında sırası ile 240, 400, 600, 1000, 1200 ve 2500 radyal silikon karbür zımpara kullanılarak yapılmıştır. Silikon karbür zımparalar arasındaki geçişlerde çalışma elektrotu akan su ile yıkanmış, saf su ile durulanmış, numunelerin gözenekli toz metal olması nedeniyle yüzeylerinin lekelenmelerini ve pas oluşumunu önlemek için, kurutma makinesi ile kurutulmuştur. Daha sonra 3µm ve 1 µm elmas süspansiyonlarla keçe ile parlatılmıştır. Çalışma elektrotlarının zımparalanması ve parlatılması, yüzeyin aktifleşmesini, yani pasif filmin kalkmasını sağlamaktadır [53]. Parlatılmamış ve parlatılmış elektrot yüzeyleri Resim 6.11'de görülmektedir.

Parlatılan çalışma elektrotları akan su ile yıkanmış, saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur. Korozyon deneylerine hazır olan elektrotlar, desikatöre yerleştirilmiştir. Korozyon deneyleri öncesi çalışma elektrotlarına, 10'ar dakika aseton içerisinde ultrasonik temizleme yapılmış, böylece parlatma sonrası yüzeydeki kalıntılar giderilmiştir.



a) b)

Resim 6.11. a) Parlatılmamış elektrot yüzeyi b) Parlatılmış elektrot yüzeyi

6.5. Elmas Nano Parçacık Takviyeli Elektrolitik Krom Kaplama

Toz metal numunelere nano elmas takviyeli elektrolitik krom kaplama Bulgaristan Bilimler Akademisinde (BAS) gerçekleştirilmiştir.

6.5.1. Numunelerin kaplama işlemine hazırlanması

Toz metal numunelerin yüzeylerinde olması muhtemel yağ, kir veya oksit tabakalarını yüzeyden uzaklaştırmak, kaplanan numunenin yüzeyi ile kimyasal reaksiyona girmelerini önleyecek ve ürünün görünüm ve performansında (kaplama nüfuziyeti, yapışması) iyileşme olmasını sağlayacaktır. Toz metal parçalar kaplama öncesi, yüzeylerinde bulunan oksit tabakasının giderilmesi amacı ile 45 dakika 950ºC'de H_2 (hidrojen) ile indirgenmiştir. İndirgenmenin ardından parçalar daha kalın oksit tabakalarını, pası ve kabukları uzaklaştırması nedeniyle 10 dakika 1,2 dichloroetan çözeltisinde temizliğine uğratılmışlardır.

Kaplama işlemi sonrasında kaplanan malzeme miktarının tespit edilmesi amacıyla, numunelerin kaplama öncesi ağırlıkları 0,0001 g hassasiyetindeki terazi ile tartılmıştır. Numunelerin elektrolite daldırılarak kaplanmasını ve kaplama işlemi sırasında numunelerin kolay hareket ettirilmesini sağlamak amacı ile tüm numunelerin üst kısımlarından delik delinerek tel ile bağlanmıştır.

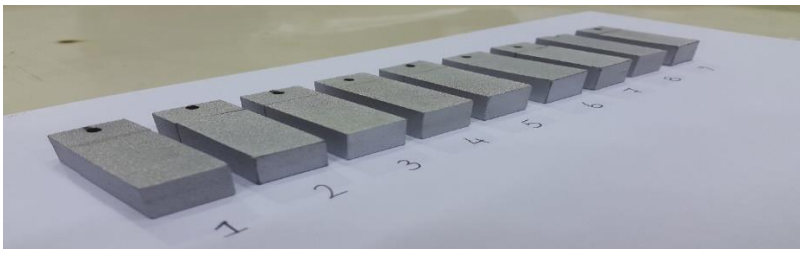
6.5.2. Numunelere kaplama işleminin yapılması

Toz metal numunelerin elektrolitik kaplama süresince Çizelge 6.3'teki parametreler uygulanmıştır.

Çizelge 6.3. Kaplama Banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları

Nano elmas takviyeli elektrolitik krom kaplama banyosu kompozisyonu	
CrO_3	220 g/l
H_2SO_4	2,2 g/l
Nano elmas (NDDS) oranı	25g/l
Çalışma Şartları	
Akım	45 A/dm^2
Sıcaklık	50ºC
Süre	45 dak.
Anot (silindirik şekilli)	Kurşun
Anot sayısı	1
Anot Katot arası mesafe	20-30 mm
pH	5,5-5,8
Karıştırma Hızı (manyetik)	120 rpm
Nano elmas tipi ve üreticisi	DND-B, NPO Altai,Bissk (Russian Federation)(Patlatma sentezi ve saflaştırma)
Nano elmas (NDDS) boyutu	Ortalama 6 nm

Kaplama işlemi sonrası numunelerin görüntüsü Resim 6.12'de görülmektedir.



Resim 6.12. Nano elmas takviye edilmiş krom kaplanmış toz metal numuneler

6.6. Kaplanmış Numunelerin Karakterizasyon Testi

Kaplanmış numunelerin karakterizasyon testinde, makro inceleme, Optik, SEM incelemesi ve EDS analizleri, XRD ve AFM analizleri, mikro sertlik ölçümü ve korozyon testleri yapılmıştır.

6.6.1. Makro incelemeler

Nano elmas takviyeli krom (Cr/NE) kaplı numuneler gözle muayene edilmiş, kaplamaların düzgün homojen bir yapıda olup olmadığı incelenmiş ve kaplama yüzeyinde tabakalaşma, kalkma ve çatlama durumlarının mevcudiyeti ve rengi kontrol edilmiştir. Numunelerin makro resimleri çekilmiştir.

Numuneler H_2 ile indirgendikten ve kimyasal temizleme yapıldıktan sonra ve kaplandıktan sonra tartılmış kütle artışı hesaplanmıştır (BAS).

6.6.2. Optik, SEM incelemesi ve EDS analizleri

Kaplanan numunelerin yüzeylerinin SEM-EDS analizleri FEI QUANTA 450 FEG cihazında yapılmıştır. Elde edilen görüntülerden İntercept Metodu (ASTM E 112) kullanılarak kaplama tane boyutu hesaplanmıştır. Tane yapısı numune görüntüsü üzerine belirli uzunlukta 5 çizgi çizilerek, tane sırları sayılarak ortalama ölçü hesaplanmıştır. Tane boyutu hesabında kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir.

$$l = \frac{L}{N1M} \tag{6.4}$$

$$D = \frac{3l}{2} \tag{6.5}$$

Denklemlerde:

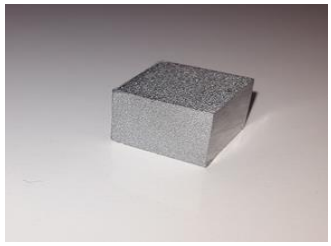
L: Taneler üzerine çizilen çizginin uzunluğu
N_1:Çizginin kestiği tane sınırı sayısı
M: Büyütme
l: Ortalama değer
D: Tane boyutu

Numunelerin kaplama kalınlıkları ve kaplamanın yüzeye yapışma durumu Olympus GX79 optik mikroskop ve SEM'de incelenmiş EDS analizleri yapılmıştır. Numunelerin kesit incelemeleri için numuneler, DATEM Tahribatlı Tahribatsız Muayene Müdürlüğü'ndeki

Resim 6.13 a)'da görülen METKON SERVOCUT 301-MA cihazında kesilmiştir. Kesilen numuneler Gazi Üniversitesi Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda bakalite alınmıştır. Resim 6.13 b) ve c)'de kesilen numune ve bakalite alınmış numuneler görülmektedir.



a)



b)



c)

Resim 6.13. a)Kesme Cihazı b) Kesilen kaplanmış numune (yaklaşık 10X12X10 mm) c) Bakalite alınmış kaplı numune kesitleri

Numunelerini kesitlerinin zımparalama ve parlatılması Gazi Üniversitesi Toz Metalürji Laboratuvarı'nda Struers Labopol-1 otomatik zımparalama parlatma cihazında yapılmıştır. Bakalite alınan numuneleri zımparalama işlemi, akan su altında sırasıyla 240, 400, 600, 1000, 1200 ve 2500 radyal silikon karbür zımpara kullanılarak yapılmıştır. Silikon karbür zımparalar arasındaki geçişlerde çalışma elektrotu akan su ile yıkanmış, saf su ile durulanmış, numunelerin gözenekli toz metal olması nedeniyle, yüzeylerinin lekelenmelerini ve pas oluşumunu önlemek için, kurutma makinesi ile kurutulmuştur. Daha sonra 3µm ve 1 µm elmas süspansiyonlarla keçe ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler akan su altında yıkanmış, saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur. Kaplanmış numunelerin yüzey ve kesit görüntülerinin SEM'de elde edilebilmesi için, numunelerin toz metal olması nedeniyle kaplanma işlemi ve zımparalama işlemi sonrası neminin giderilmesi için 100ºC'de 10 dakika fırınlanma yapılmıştır. Optik mikroskoptan elde edilen görüntülerden, kaplama kalınlığı 10 ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Krom kaplamanın yoğunluk değeri yaklaşık 7,19 g/cm^3 alınmış ve ortalama kaplama kalınlığı aşağıdaki formüllerden hesaplanarak karşılaştırma yapılmıştır.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.6)$$

$$V = A \times t \quad (6.7)$$

$$A = (axbx2)+(axcx2)+(bxcx2) \quad (6.8)$$

Denklemde;

ρ : Yoğunluk, g/cm^3
m: Ağırlık, g
V: Hacim, cm^3
A: Kaplama alanı
a, b, c: Numune ölçüleri, cm'dir.
t: Kaplama kalınlığı, cm

6.6.3. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Kompozit kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin tayini ve işlemin yalnızca fiziksel boyutta olduğunun, kimyasal bir değişimin olmadığının saptanması ve nano elmas ve krom kristallerinin düzlemlerinin belirlenmesi için X-ışınları kırınım cihazında (XRD) çeşitli karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Kaplanan numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezindeki STM/AFM Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (HRXRD) ölçümleri, CuKα (λ=1,540598Aº) kaynaklı APD 2000 PRO XRD cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Detaylı yapısal analiz sunabilmek için, nano elmas ve kromun kırınım pik şiddeti ve ortalama yarı genişlik (FWHM) bulunarak, aşağıda Scherer formulü, kullanılarak kristal boyutu (D) hesabı yapılmıştır [54].

$$D = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.9)$$

Denklemde;

D:Kristalin çapı,
λ: Kırınımda kullanılan X ışının dalga boyu,
β: Kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM) radyan cinsinden değeridir,
θ: Dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır.

X- ışını kırınım yöntemi rastgele bir biçimde yönlenmiş, çok sayıda ince parçacıktan ya da taneden oluşan, toz halindeki veya çok kristalli bir numune üzerine, monokromik X-ışınlarının gönderilmesi ile gerçekleşir. Birim hücre içindeki atom konumları bu tepelerin şiddeti ile ilgilidir. X-ışınları malzemelerin kimyasal bileşiminin nitel ve nicel olarak belirlenmesinde, kristal büyüklüğünün ve artık gerilimlerin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. X-ışınları difraktometre cihazı Resim 6.14'de görülmektedir. Numune θ kadar döndüğünde, sayaç 2 θ kadar dönmektedir, gelen ve yansıyan ışın açılarının birbirine eşit olması sağlanır. Sayaç sabit hızda dönerken kırınan ışınları ölçer ve ölçülen ışınlar kaydedilir. Kırınan ışınların şiddetlerini 2θ' ya göre değişimini gösteren grafik otomatik olarak çizdirilir. Bazı kristal düzlemlerde Bragg kırınım koşulunun sağlanması ile kırınan ışın şiddetinde ani bir yükselme olur ve kırınım tepeleri oluşur [52].

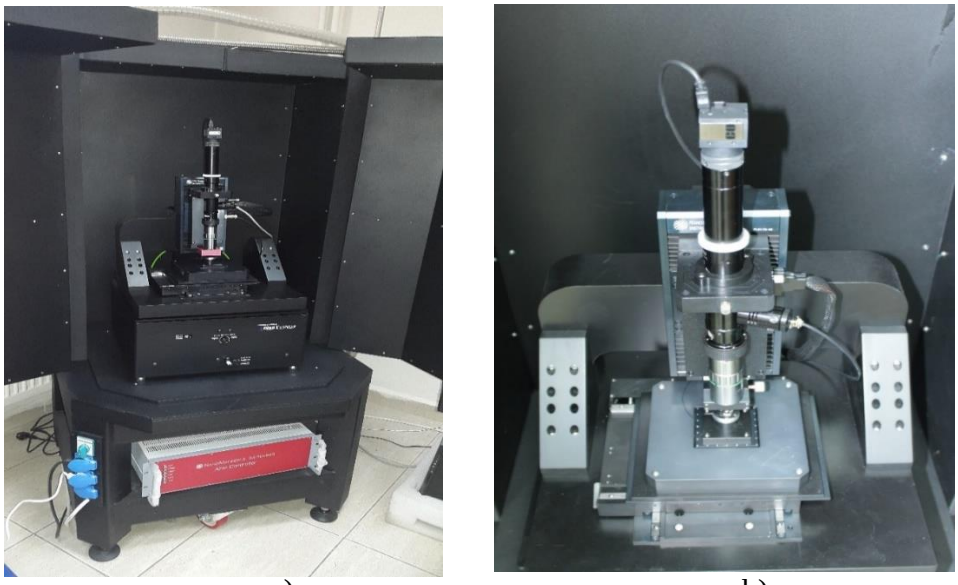


a) b)

Resim 6.14. X ışını difraktometre cihazı a)Dış görüntüsü b) Cihazın iç kısmı

6.6.4. AFM çalışmaları

Kaplanan numunelerin Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) çalışmaları Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezindeki STM/AFM Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında Nanomagnetics Ins. marka AFM cihazı ile dinamik modda alınmış ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. AFM yüzeyin fiziksel özelliği ve topografisini yüksek çözünürlükte ve 3 boyutlu görüntülenmesini sağlamaktadır. 1x1μm^2 alandaki yüzey morfolojisi çalışmalarında, kaplamanın R_a ve RMS yüzey pürüzlülüğü değerleri AFM görüntülerinden yazılım kullanılarak hesaplanmıştır. AFM cihazı Resim 6.15'te görülmektedir.



a) b)

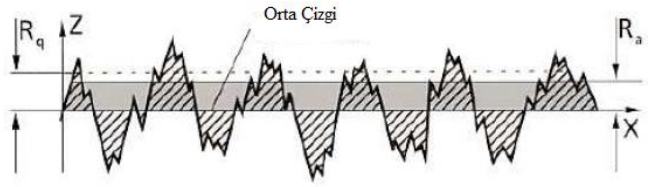
Resim 6.15. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) a) Cihazın dış görüntüsü b) Cihazın iç görüntüsü

Yüzey pürüzlülüğü çok sayıda parametre ve fonksiyon ile karakterize edilmektedir. Bunlardan bazıları yükseklik, dalga boyu, mesafe ve karma parametrelerdir. Yüzey pürüzlülüğünde en önemli parametre yükseklik parametresidir. Yükseklik parametreleri içinde en yaygın kullanılan ortalama pürüzlülük (R_a) değeridir. Diğer değerler ile karşılaştırıldığında en kolay bu değer hesaplanır. Ortalama pürüzlülük değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \qquad (6.10)$$

Denklemde;

R_a : Ortalama yüzey pürüzlülük değeri,
Z(x) : Yüzey profil analizini yükseklik (z) olarak gösteren fonksiyon,
L : Numunenin ölçülen uzunluğu,



Şekil 6.1. Ortalama pürüzlülük (Ra) ve RMS pürüzlülüğünü (Rq) gösteren yüzey profili

Kök ortalama kare (RMS) pürüzlülük değeri istatistiksel ölçümdür. RMS R_a' ya göre çukur ve yükseltiler için daha hassas bir sonuç verir. RMS değeri aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L |z^2(x)|dx} \tag{6.11}$$

Denklemde;

R_z : Kök ortalama kare pürüzlülük değeri,
Z(x) : Yüzey profil analizini yükseklik (z) olarak gösteren fonksiyon,
L : Numunenin ölçülen uzunluğu, [55].

6.6.5. Mikro sertlik ölçümü

Numunelerin mikro sertlik ölçümü Gazi Üniversitesi Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda Matsuzawa HWMMT-X3 sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Sertlik ölçümlerinde literatür ve kaplama kalınlığı dikkate alınarak, sırası ile numunelere 25g, 50g ve 100g yük uygulanmış ideal izin 10 saniye süresince 50 g yük uygulandığında oluştuğuna karar verilmiştir. Uygulanan yük çatlak oluşturmamalı ve oluşacak iz köşegenlerin kolayca görülebileceği şekilde olmalıdır. Sertlik testi kaplama yüzeyinde 10 ayrı noktadan yapılmıştır. Numunelerin enine kesitlerinde kaplamaya ve toz metale sertlik testi yapılmıştır.

Nano elmas takviyesi ile yapılan kompozit kaplamanın, dispersiyon sertleştirmesi ile sertliği artmıştır. Bu nedenle saf metal kaplamalardan daha serttir. Krom kaplama banyosuna nano parçacık ilavesine bağlı olarak, katot bileşimi değişmiş ve Cr kristallerinin büyümesi engellenerek, çekirdeklenme hızlanmıştır. Bu olay daha küçük tane oluşumuna sebep olmaktadır. Tane büyüklüğü ve sertlik arasındaki ilişki Hall-Petch bağıntısına göre aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\sigma_a = \sigma_0 + kD^{-1/2} \quad (6.12)$$

$$HV = 3\,\sigma_a \quad (6.13)$$

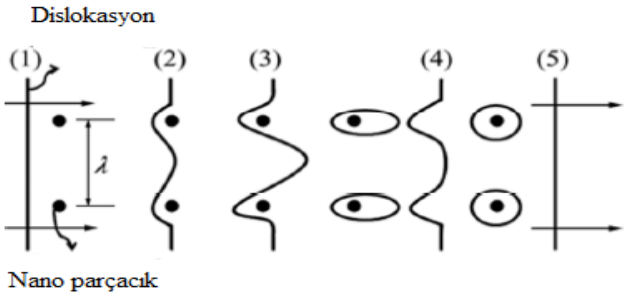
Denklemde;

K,σ_0: Malzemeye özgü sabitler

σ_a: Akma gerilmesi

D: Ortalama tane boyutu

Akma gerilmesi kayma gerilmesi tarafından belirlenir. Nano elmas, tane sınırlarında dislokasyon hareketlerini engelleyici bariyer etkisi oluşturarak, dislokasyonların tane sınırlarında yığılmasına ve sonuç olarak kaplamanın sertliğinin artışına neden olmaktadır [44, 56]. Nano parçacıkların dislokasyonları engellemesi şematik olarak Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2. Nano parçacıklar arasındaki dislokasyon (Dispersiyon sertleşmesi Orowan mekanizması)[15]

görülmektedir. 2.kademede çizgi eğilmeye başlamış, 3.kademede kritik eğilme oluşmuştur. Dislokasyon, eğri yarıçapında azalma olmadan, zıt işaretli dislokasyonla karşılaşana kadar ileriye doğru taşınabilir. 4.kademede zıt yönlerdeki dislokasyonlar birbirleriyle karşılaşır ve birbirlerini yok ederler. Daha sonra orijinal dislokasyon hareketine devam etmek için serbest kalır. (Eş. 6.14) denklemindeki τ_0, dislokasyonun mikro yapıdaki engeller arasında (nano parçacıklar) hareket etmesi için gerekli olan gerilme kayma gerilmesidir. (Eş. 6.15) denkleminde σ_a akma gerilmesini göstermektedir.

$$\tau_0 = Gb/\lambda \quad (6.14)$$

$$\sigma_a = 2Gb/\lambda \quad (6.15)$$

Denklemlerde;

τ_0: Kayma gerilmesi
G: Matrisin kayma modülü
b: Burger vektörü
D: Ortalama tane boyutu
λ: iki nano parçacık arasındaki mesafe

Bu güçlendirme mekanizması nano parçacıkların kaplamadaki oranının artması ile daha da kuvvetlenmektedir. Dolayısıyla kaplamanın sertliği nano parçacıkların kaplamadaki miktarının artmasıyla artmaktadır [15].

6.6.6. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon testi

Toz metal ve nano elmas takviyeli krom kaplanmış numuneler korozyon testi için hazırlanmış ve elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

Nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin korozyon testi için hazırlanması

Cr/NE kaplı numuneler ASTEK Firmasına ait, matkap freze tezgâhında kesilerek yaklaşık 0,2 cm^2 yüzey alana sahip ve 6 mm boyunda numuneler elde edilmiştir. Deney hücresinin ağız kısmının küçük olması nedeniyle, numune yüzey alanı küçük tercih edilmiş ve farklı basınçta üretilmiş her malzemeden 4 adet olmak üzere toplam 36 adet numune kesilmiştir.

Kesilen parçaların üst kısmı, 2mm çapında matkap ucu ile kör delik delinmiş ve 15 cm boyunda, 2,5 mm çapında izoleli bakır tel sıkı geçme ile bu parçalara takılmıştır. İzoleli bakır tel sıkı geçirilmiş numunelerin iletkenlik kontrolü, voltmetre ile ölçüldükten sonra, sabit yüzey alan oluşturacak şekilde soğuk bakalit (reçine ve sertleştirici) ile kaplanarak çalışma elektrotunun hazırlanması tamamlanmıştır. Kaplanan numunenin yüzeyi korumaya alınarak numune, bakalite gömülmüştür. Resim 6.16'da kaplanmış numunelerden hazırlanmış çalışma elektrotları görülmektedir.

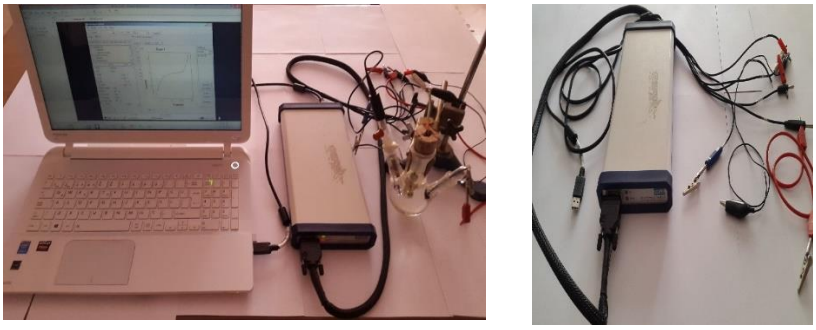


Resim 6.16. Kaplanmış numunelerden hazırlanmış çalışma elektrotları

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal ölçümleri

Numunelerin elektrokimyasal korozyon deneyleri Hitit Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Toz metal ve elektrolitik olarak Cr/NE kaplanmış toz metallerin elektrokimyasal davranışı, 0,1 M NaCl ve 0,1 M H_2SO_4 çözeltilerinde oda sıcaklığında incelenmiştir.

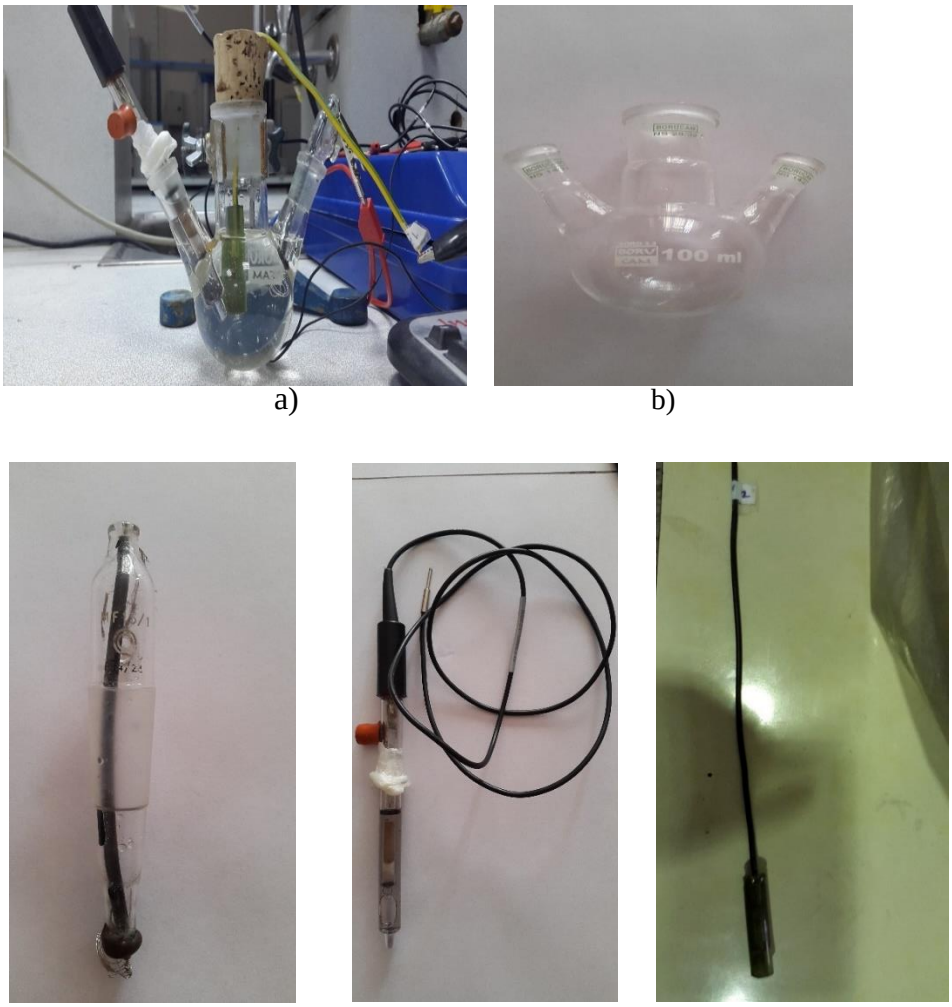
Elektrokimyasal ölçümler, Resim 6.17'de gösterilen Ivium Compactstat cihazı ve IviumSoft programı kullanılarak üçlü elektrot sisteminde yapılmıştır.



Resim 6.17. a)Ivium Compactstat cihazı, Ivium Soft programı ve üçlü korozyon hücresi b) Ivium Compactstat cihazı

Üçlü elektrot sistem elemanları Resim 6.18'de görüldüğü gibi sırasıyla 100 ml cam bir korozyon hücresi, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE), karşı elektrot olarak platin tel ve korozyon davranışı araştırılan numune olarak çalışma elektrotlarıdır. Ortadaki ağızdan çalışma elektrotu daldırılmıştır. Boyunlardan birinde referans elektrot, diğerinde ise karşı elektrot vardır.

Çalışma elektrotlarının zımparalanması ve parlatılması, yüzeyin aktifleşmesini yani pasif filmin kalkmasını sağlar. Karşı elektrot devrede oluşan akımı taşır, genellikle karbon çubuktan olmaktadır. Bu tez çalışmasında platin tel tercih edilmiştir. Referans elektrot potansiyel ölçümünü sağlamaktadır [53].



a) b)

c) d) e)

Resim 6.18. Korozyon hücresi, elektrolit ve elektrotlar b) 100 ml korozyon hücresi c) Platin tel d) Doygun kalomel elektrot (DKE) e) Çalışma elektrotu

Benzerleri arasında kullanımı en yaygın olan kalomel elektrottur. Bu tez çalışmasında doygun çözelti ile hazırlanan kalomel elektrot (DKE) seçilmiştir. Test yaparken çalışma elektrotu ile referans elektrotun arasındaki mesafe çok küçük ayarlanmıştır.

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrileri bulunmuştur. -1,8 V ile 0,2 V aralığında ve 0,05 V/s tarama hızında elde edilmiştir. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrileri, -1,5 V ile 0,2 V aralığında ve 0,05 V/s tarama hızında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümleri, -1,8 V ile 0,0 V aralığında ve 0,005 V/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümleri açık devre potansiyeline karşı, -1,4 V ile 0,1V aralığında ve 0,005 V/s tarama hızında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu kaplanmamış numunelerde, basıncın artması ile artan korozyon direncini basınç etkinliği (B.E.) olarak ifade edebiliriz. Kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere göre korozyon direncindeki artış kaplama etkinliği (K.E) olarak hesaplanabilir.

Aşağıdaki formüllerde B.E ve K.E. hesaplanmıştır.

$$B.E.(\%) = \frac{Kor.Hızı\ (düşük\ basınç) - Kor.Hızı\ (yüksek\ basınç)}{Kor.Hızı\ (düşük\ basınç)} x100 \qquad (6.16)$$

Denklemde:

B.E.(%) : % Olarak basınç etkinliği
Kor. Hızı (düşük basınç): Düşük basınçta üretilen numunenin korozyon hızı
Kor. Hızı (yüksek basınç): Yüksek basınçta üretilen numunenin korozyon hızı

$$K.E.(\%) = \frac{Kor.Hızı\ (kaplamasız) - Kor.Hızı\ (kaplanmış)}{Kor.Hızı\ (kaplamasız)} x100 \qquad (6.17)$$

Denklemde:

K.E.(%) : % Olarak kaplama etkinliği
Kor. Hızı (kaplamasız): kaplamasız numunelerin korozyon hızı

Kor. Hızı (kaplanmış): kaplanmış numunelerin korozyon hızı

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin, 0,1 mol NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Açık devre potansiyelinde 10^3 Hz ile 10^{-3} Hz aralığında yapılmıştır. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde EIS ölçümleri 10^3 Hz ile 10^{-1} Hz aralığında yapılmıştır.

7. DENEYSEL BULGULAR VE YORUM

420, 550 ve 700 MPa basınçta sıkıştırılarak üretilen kaplanmamış toz metal numunelere ve kaplanmış toz metal numunelere ait kodlama Çizelge 7.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Deney numunelerinin kodları

Toz Kodu	Pres Basıncı (MPa)	Kaplanmamış Toz Metal Numune Kodu	Nano Elmas Takviyeli Krom Kaplanmış Toz Metal Numune Kodu
69.02.53	420	AMo7 420	AMo7 420 Cr/NE
	550	AMo7 550	AMo7 550 Cr/NE
	700	AMo7 700	AMo7 700 Cr/NE
69.02.507	420	DAB2 420	DAB2 420 Cr/NE
	550	DAB2 550	DAB2 550 Cr/NE
	700	DAB2 700	DAB2 700 Cr/NE
69.02.510	420	DAB5 420	DAB5 420 Cr/NE
	550	DAB5 550	DAB5 550 Cr/NE
	700	DAB5 700	DAB5 700 Cr/NE

Numune kodları aşağıda açıklanmıştır:

AMo7 : %0,7 C katkılı Astaloy Mo tozundan üretilen numune
DAB2 : %0,2 C katkılı Distaloy AB tozundan üretilmiş numune
DAB5 : %0,5 C katkılı Distaloy AB tozundan üretilmiş numune
420, 550, 700: Tozlara uygulanan basınç değerleri (MPa)
AMo7 420: Kaplanmamış toz metal numune
AMo7 420 Cr/NE: Nano elmas takviyeli krom kaplanmış toz metal numune

7.1. Kaplanmamış Toz Metal Numunelerin İncelenmesi

Toz metal numunelerin yoğunluk ölçümü, toplam ve yüzey gözeneklilik hesabı, optik ve SEM yüzey incelemesi ve X ışınları difraksiyon analizi yapılmıştır.

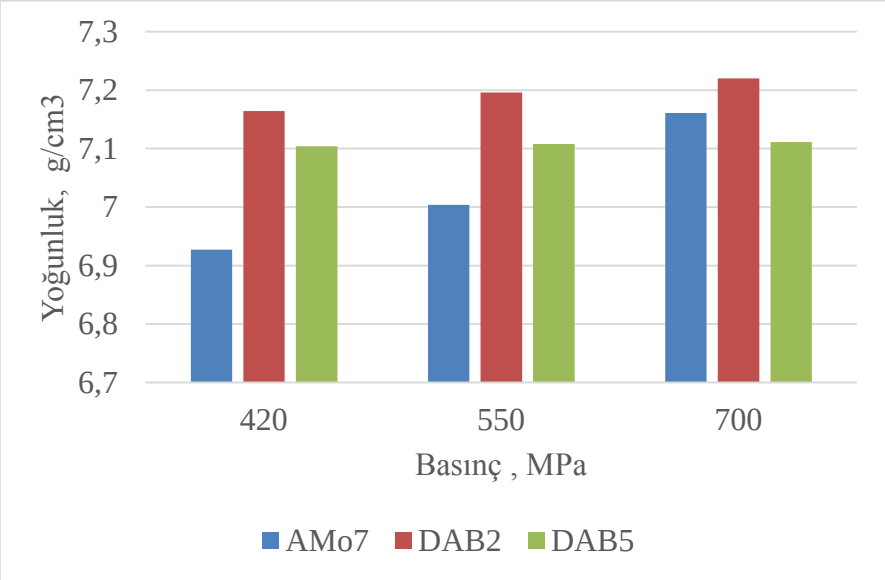
7.1.1. Kaplanmamış numunelerin yoğunluk ölçümü ve gözeneklilik hesabı

Demir esaslı toz metallere uygulanan basınçların, yoğunluk ve gözenekliliğe etkisi Çizelge 7.2' de gösterilmiştir. Teorik yoğunluk (Bkz. Eş. 6.1) AMo7 numuneleri için 7,895 g/cm^3, DAB2 numuneleri için 7,893 g/cm^3 ve DAB5 numuneleri için 7,876 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.2. Toz metal numunelerin yoğunluk ve toplam gözenek hesabı

Numune	Sinterleme sonrası toz metal numunenin yoğunluğu (g/cm^3)	Toz metal numunenin toplam G.O. (%)
AMo7 420	6,927	12,263
AMo7 550	7,004	11,287
AMo7 700	7,161	9,299
DAB2 420	7,164	9,237
DAB2 550	7,196	8,832
DAB2 700	7,220	8,527
DAB5 420	7,104	9,804
DAB5 550	7,108	9,753
DAB5 700	7,111	9,715

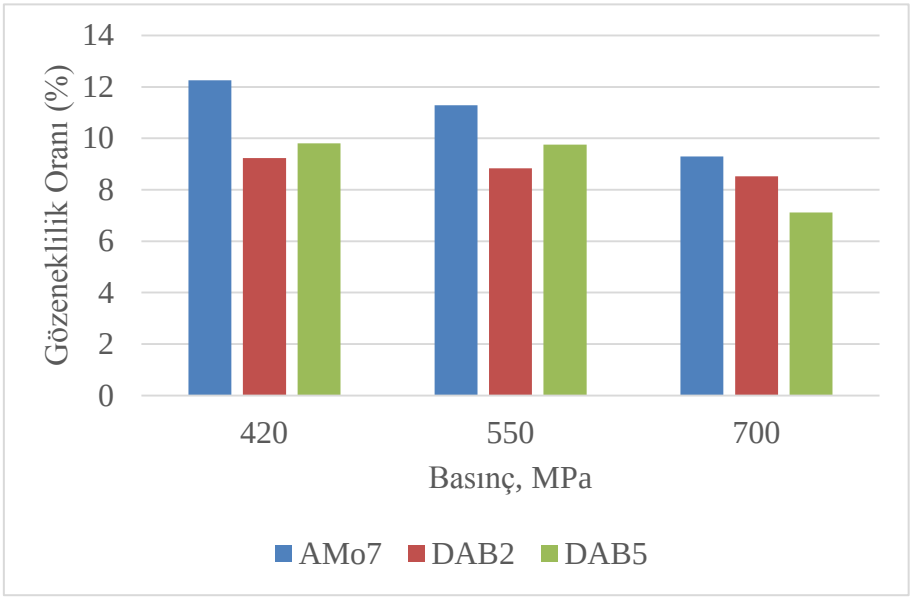
Farklı basınçlarda preslenen numunelerin, presleme basınçlarının yoğunluk değerine etkisini gösteren grafik Şekil 7.1' de görülmektedir.



Şekil 7.1. Presleme basıncının toz metal numunelerin yoğunluk değerine etkisi

Çizelge 7.2'de görüldüğü gibi toz metal numunelerin yoğunluk değerleri 6,927 ile 7,220 g/cm^3 arasında değişmektedir Bu tez çalışmasında kullandığımız her bir toz grubu için, sıkıştırma basıncının artması ile numunelerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Yoğunluk artışı AMo7 numunelerinde daha belirgin, DAB2 ve DAB5 numunelerinde daha az olmuştur. Buna göre en düşük yoğunluk değeri AMo7 420 numunesine, en yüksek yoğunluk değeri DAB2 700 numunesine aittir.

Numunelerin toplam gözeneklilik yüzdelerini gösteren grafik Şekil 7.2' de görülmektedir. Her bir malzeme grubu için basınç arttıkça toplam gözeneklilik oranlarının azaldığı gözlenmiştir. Toplam gözeneklilik oranın azalması AMo7 numunelerinde daha belirgindir. Aynı basınç gruplarında gözeneklilik oranı en düşük olan numunelerin DAB2 numuneleri, gözeneklilik oranı en yüksek olan numunelerin AMo7 numuneleri olduğu görülmüştür.

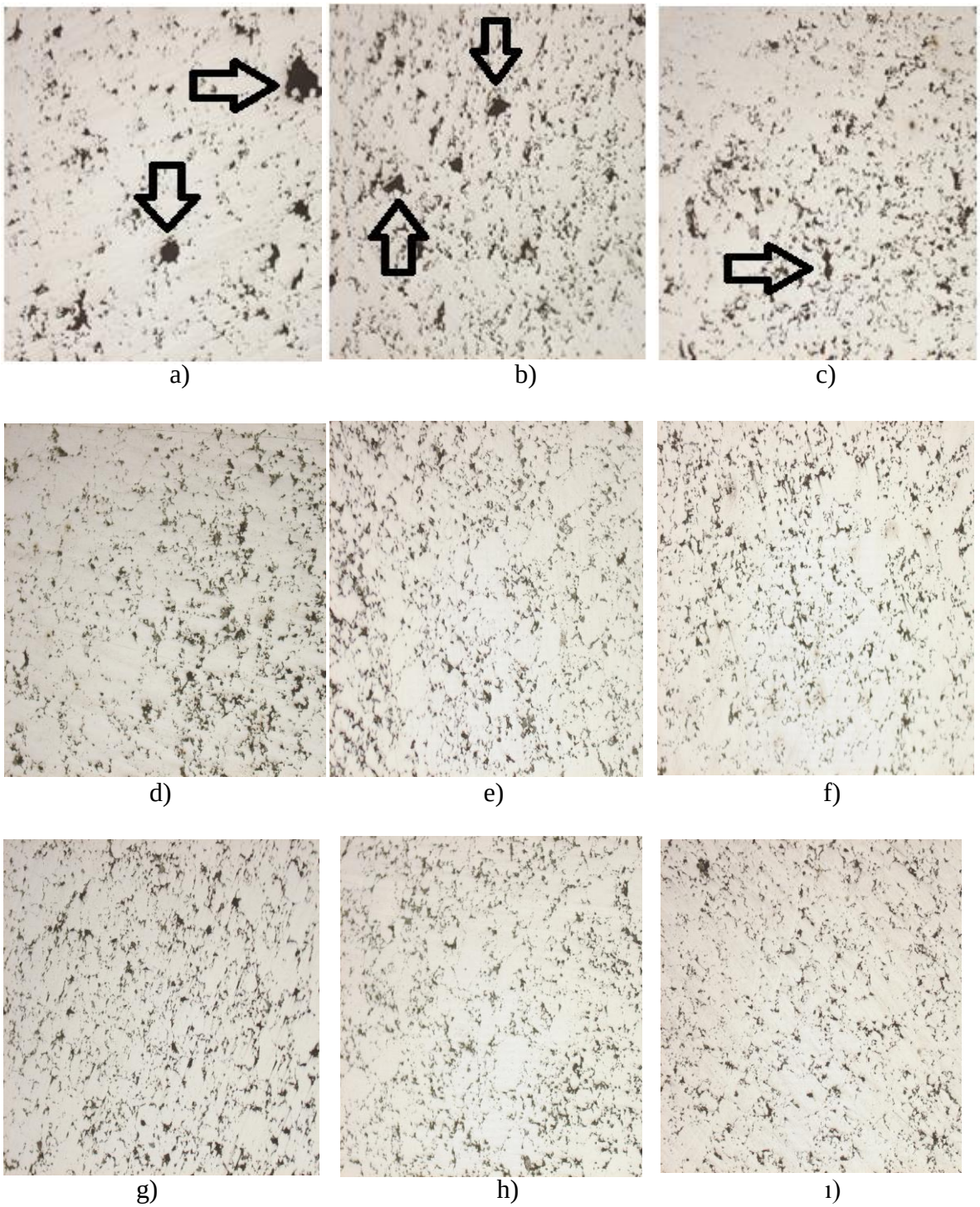


Şekil 7.2. Toz metal numunelerin toplam gözeneklilik oranları

7.1.2. Kaplanmamış numunelerin optik-SEM görüntüleri

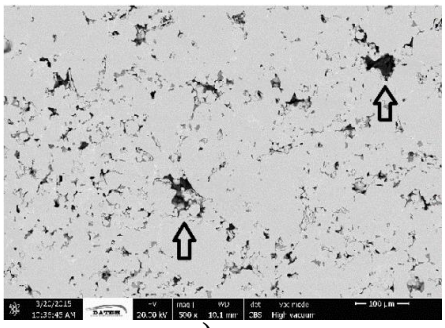
Yüzeyleri parlatılan toz metal numunelerin optik mikroskop ile her numunenin 7 farklı bölgesinden olacak şekilde çekilen yüzey fotoğrafları ve İmagej programı ile yüzey gözenekliliği oranları hesaplanmıştır.

Resim 7.1'de kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzey görüntüleri görülmektedir.

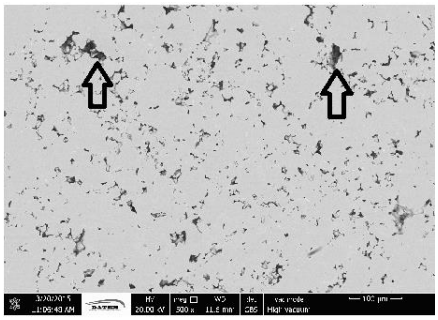


Resim 7.1. Toz metal numunelerin 100X büyütmede optik mikroskop görüntüleri a) AMo7 420 b) AMo7 550 c) AMo7 700 d) DAB2 420 e) DAB2 550 f) DAB2 700 g) DAB5 420 h) DAB5 550 ı) DAB5 700

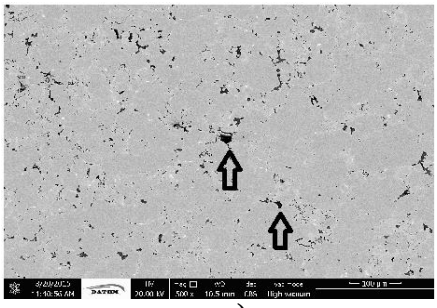
Resim 7.2 ve 7.3'te kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir.



a)

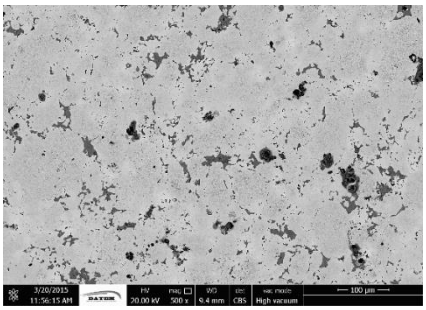


b)

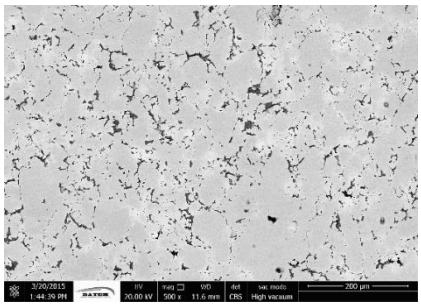


c)

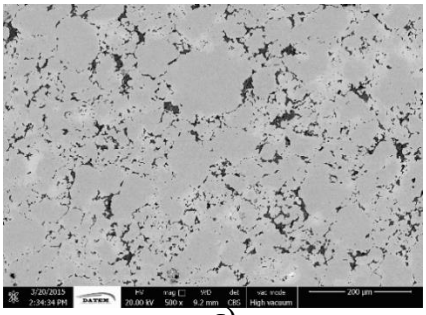
Resim 7.2. Toz metal numunelerin SEM görüntüleri a) AMo7 420 b) AMo7 550 c) AMo7 700



a)



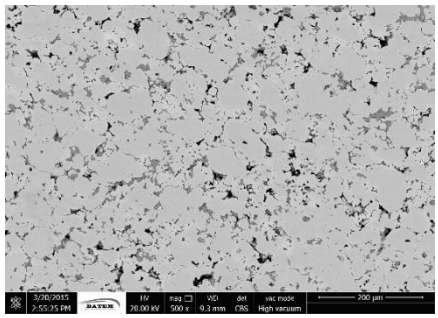
b)



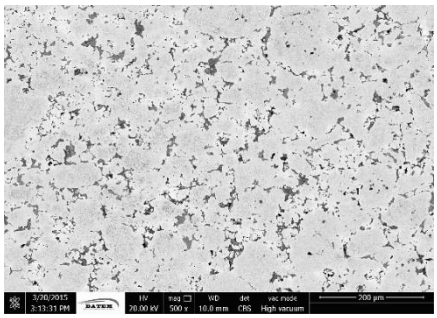
c)

Resim 7.3. Toz metal numunelerin SEM görüntüleri a) DAB2 420 b) DAB2 550 c) DAB2 700

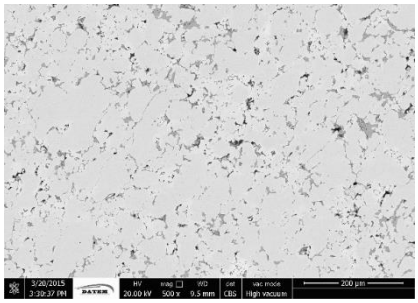
Resim 7.4'te kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Çizelge 7.3'te kaplanmamış toz numunelerin toplam ve yüzey gözeneklilik oranları verilmiştir.



a)



b)



c)

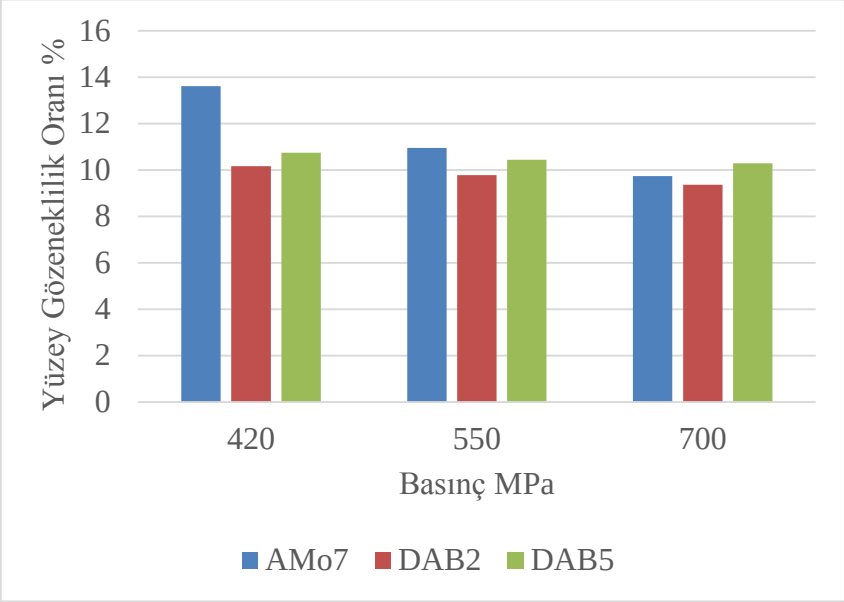
Resim 7.4. Toz metal numunelerin SEM görüntüleri a) DAB5 420 b) DAB5 550 c) DAB5 700

Çizelge 7.3. Kaplanmamış toz metal numunelerin toplam ve yüzey gözeneklilik oranları

Numune	Sinterleme Sonrası Yoğunluk (g/ cm^3)	Numunenin Toplam G.O.(%)	Numunenin Yüzey G.O.(%)
AMo7 420	6,927	12,263	13,621
AMo7 550	7,004	11,287	10,952
AMo7 700	7,161	9,299	9,743
DAB2 420	7,164	9,237	10,171
DAB2 550	7,196	8,832	9,785
DAB2 700	7,220	8,527	9,364
DAB5 420	7,104	9,804	10,742
DAB5 550	7,108	9,753	10,440
DAB5 700	7,111	9,715	10,291

Numunelerin mekanik özellikleri için toplam gözeneklilik oranı önemli bir parametredir, ancak korozyon özellikleri dikkate alındığında, açık gözenek oranı yani, yüzey

gözeneklilik oranı daha çok önem arz etmektedir. Yapılan araştırmalar yüzeydeki açık gözeneklerin hacimlerinin, basıncın artması ile küçüldüğünü göstermiştir.



Şekil 7.3. Toz metal numunelerin yüzey gözeneklilik oranları

Şekil 7.3'teki toz metal numunelerin yüzey gözeneklilik oranları grafiğinde görüldüğü gibi ve her bir malzeme grubu için basınç arttıkça, gözenekliliğin azaldığı görülmüştür. Artan basınç ile yüzey gözenekliliğinin azaldığı optik mikroskop ve SEM görüntülerinden de gözlenmiştir. Basıncın artması ile yüzey gözenekliliğinin azalması AMo7 numunelerinde daha net görülmektedir. Bu tez çalışmasında yüzey gözeneklilik oranları en düşük olan numuneler DAB2 numuneleri ve yüzey gözeneklilik oranı en yüksek olan numuneler AMo7 numuneleridir. Yüzey gözeneklilik oranlarının, toplam gözeneklilik oranları ile benzer olduğu görülmüştür.

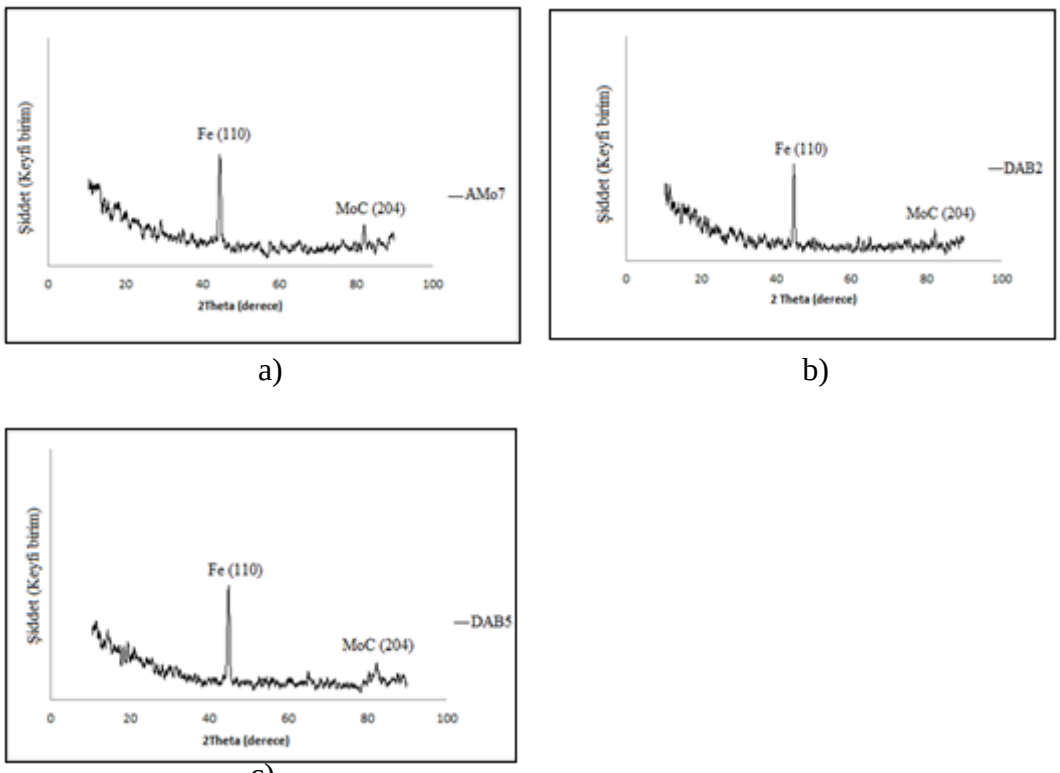
Hesaplamalarda bulunan sonuçlar ile optik mikroskop ve SEM'den elde edilen parlatılmış yüzey görüntüleri birbirini desteklemektedir. AMo7 numunelerinde (Bkz. Resim 7.1) okla gösterilen büyük ve düzensiz şekilli gözeneklerin, bu numunelerin gözeneklilik oranlarının yüksek bulunmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu büyük düzensiz gözeneklerin basıncın artması ile giderek küçüldüğü gözlenmiştir (Bkz. Resim 7.1). DAB2 ve DAB5 numunelerinde büyük ve düzensiz şekilli gözenekler bulunmamaktadır. Daha homojen ve daha küçük gözenek yapısına sahip DAB2 ve DAB5 numuneleri difüzyonla alaşımlama etkisini göstermektedir. Öge (2013), yaptığı çalışmada bakırın (ergime 1083ºC) sisteme

sonradan eklendiği toz alaşımlarda, örneğin Astaloy Mo tozunda, oluşan sıvı fazın gözenekler arasında hareket ederken, ilk ergime noktasında büyük boşluklar bıraktığını ve sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra bu bölgelerde büyük ve düzensiz gözenekler oluştuğunu belirtmiştir. Distaloy AB tozunda bakır katı çözelti içinde bulunduğundan 1120ºC'de yapılan sinterleme işleminde büyük ve düzensiz gözenek oluşturmamakta ve böylece DAB2 ve DAB5 numuneleri daha küçük ve homojen gözeneklere sahip olmaktadır [39].

7.1.3. Kaplanmamış numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Toz metal numunelerinin mikro yapısındaki MoC bileşiğini ve düzlemlerini belirlemek amacı ile X-ışınları difraksiyon analizi yapılmış ve sonuçları Şekil 7.4'te verilmiştir.

Toz metal numunelere ait 2θ değerleri 06-546 numaralı molibden karbür pikleri ve 06-696 numaralı demir pikleri ile uyumludur. Numunelerin XRD sonuçları karşılaştırıldığında elde edilen malzeme için (110) ve (204) piklerinin güçlü olduğu görülmektedir.



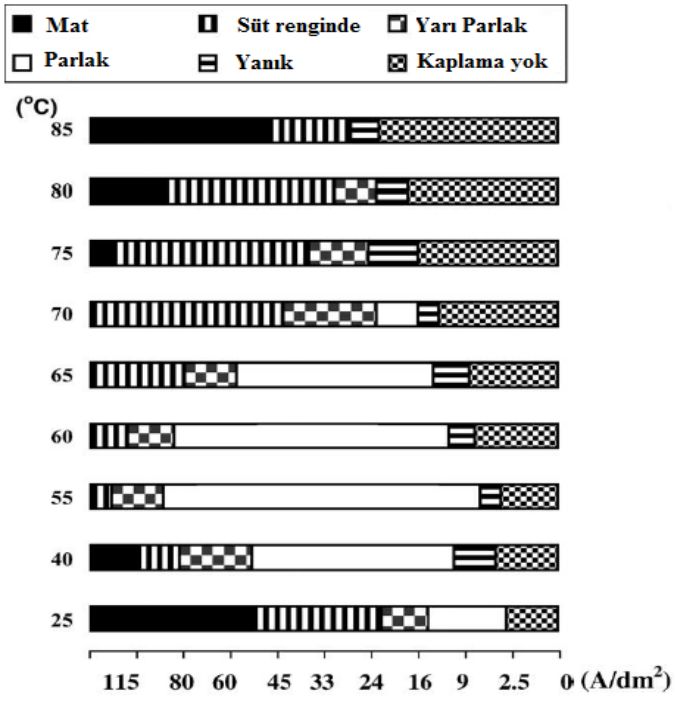
Şekil 7.4. Kaplanmamış toz metal numunelerin XRD kırınım desenleri a) AMo7 b) DAB2 c) DAB5

7.2. Kaplanmış Toz Metal Numunelerin İncelenmesi

Nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin makro incelemesi, ortalama kaplanan malzeme miktarı hesabı, optik mikroskop ve SEM incelemesi, kaplama tane boyutu hesabı, EDS analizleri, kaplama kalınlığı hesabı, X- ışını difraksiyon ve AFM analizleri yapılmıştır.

7.2.1. Kaplamaların makro incelemeleri ve kaplama ağırlığının hesaplanması

Krom nano elmas kaplı numuneler gözle muayene edilmiş, kaplamaların düzgün homojen bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Kaplama yüzeyinde tabakalaşma, kalkma, çatlama ve yüzeyde gözle görünür derecede gözenek olmadığı gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında 45 A/dm^2 akım yoğunluğu ve 50 ºC sıcaklıkta yapılan kaplamaların parlak yüzey görüntüsü Şekil 7.5'teki farklı sıcaklıkta ve akım yoğunluklarında yapılan Hull cell testi sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Buna göre kaplama parlak görünüşte olacaktır.



Şekil 7.5. Akım yoğunluğu ve sıcaklığın değişmesi ile kaplama görünüşü [17]

Makro resimleri çekilen numunelere ait görüntüler Resim 7.5 ’te görülmektedir.



Resim 7.5. Kaplanmış numunelerin makro görüntüleri

Numuneler H_2 ile indirgendikten ve kimyasal temizleme işleminin ardından kaplama öncesi ve sonrası tartılmış, kütle artışı Bulgaristan Bilimler Akademisi tarafından hesaplanmıştır. Kütle artış değerine bağlı olarak, $cm^{2'}$deki krom kazanımı ve kaplama malzeme yüzdesi Çizelge 7.4’te verilmiştir.

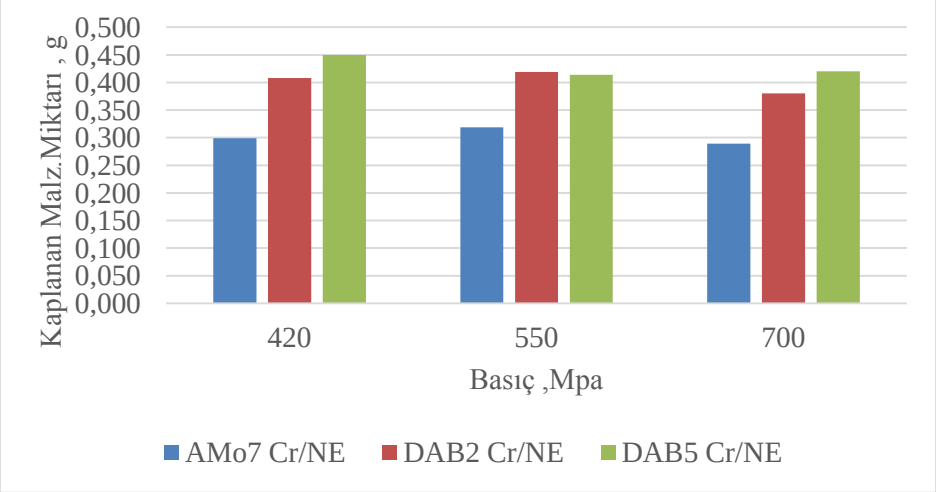
Çizelge 7.4. Toz metal numunelerin gözeneklilik oranı ve kaplanan malzeme miktarı

Numune kodu	Toz Metal Yüzey G. O.(%)	Kaplama Alanı (cm^2)	Kaplanan malzeme Miktarı,(g)	Kaplama kazanımı (mg /cm^2)	Kaplama Malzeme Miktarı (%)
AMo7 420 Cr/NE	13,62	15,85	0,299	18,86	1,19

Çizelge 7.4. (devam) Toz metal numunelerin gözeneklilik oranı ve kaplanan malzeme miktarı

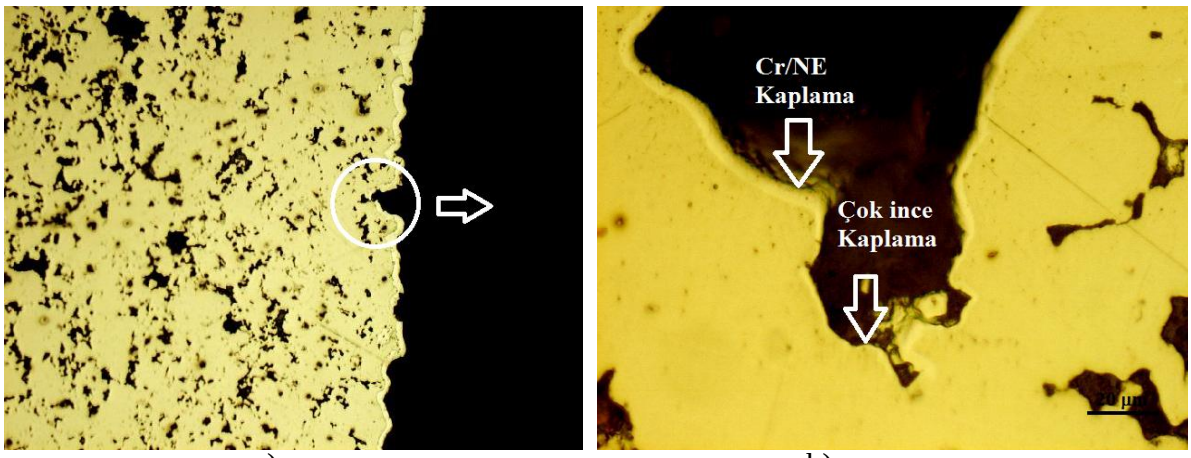
AMo7 550 Cr/NE	10,95	15,80	0,319	20,17	1,27
AMo7 700 Cr/NE	9,74	15,69	0,289	18,41	1,16
DAB2 420 Cr/NE	10,17	16,33	0,408	24,98	1,53
DAB2 550 Cr/NE	9,78	16,29	0,419	25,71	1,56
DAB2 700 Cr/NE	9,36	16,20	0,380	23,45	1,42
DAB5 420 Cr/NE	10,74	16,01	0,450	28,09	1,73
DAB5 550 Cr/NE	10,44	16,18	0,414	25,58	1,56
DAB5 700 Cr/NE	10,29	16,08	0,420	26,12	1,60

Toz metal numunelerin gözeneklilik oranlarının değişmesi ile kaplanan malzeme miktarının değiştiği gözlenmiştir. Şekil 7.6'da numunelere kaplanan nano elmas takviyeli krom miktarı grafik olarak gösterilmiştir. Uygulanan bütün basınç değerlerinde en az kaplama malzemesi AMo7 Cr/NE numunelerine aittir. En çok kaplama miktarı DAB5 Cr/NE numunelerine aittir. AMo7 Cr/NE numuneleri ile DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerinin kaplama miktarları arasında yaklaşık 0,1 g fark gözlenmiştir. Bu durum AMo7 numunelerinin yapısındaki büyük ve düzensiz şekilli gözeneklerin, daha az malzeme kaplanmasına sebep olması ile ilişkilendirilebilir (Bkz. Resim 7.1).



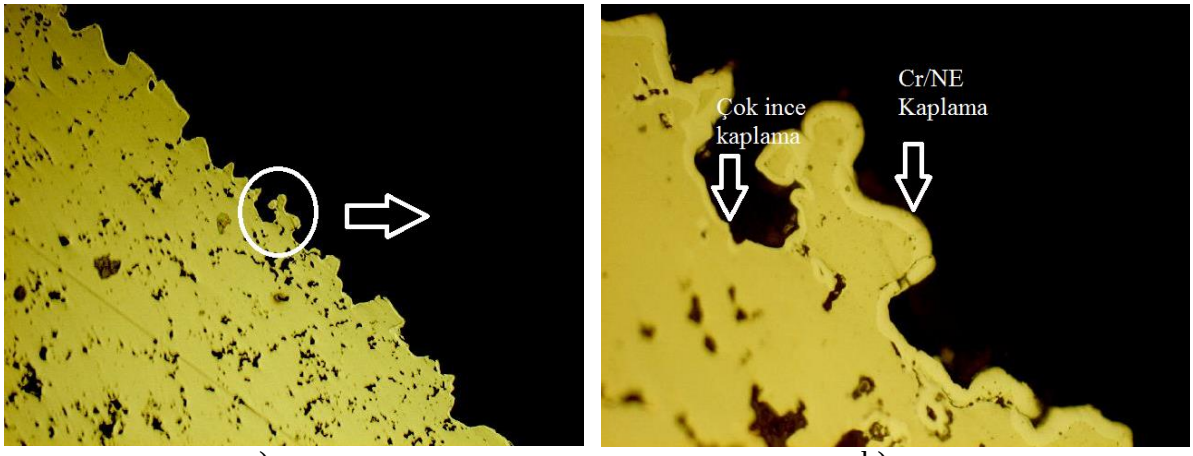
Şekil 7.6. Numunelere kaplanan nano elmas takviyeli krom miktarı

Bu büyük gözeneklere bazı yerlerde kaplama tam olarak nüfuz edememiş ve dolayısı ile bu bölgelerde kaplamanın çok ince olduğu görülmüştür. Ana malzemedeki gözeneklilik yüzeyde yükseklik farklılıklarına neden olmuş, akım yoğunlaşmasının etkisi ile uniform bir kaplama oluşumunu engellemiştir. AMo7 Cr/NE numunelerine ait optik mikroskopta çekilen örnek kesit resimleri Resim 7.6 ve 7.7'de görülmektedir.



a) b)

Resim 7.6. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kesiti a) 50X büyütme b) 1000X büyütme



a) b)

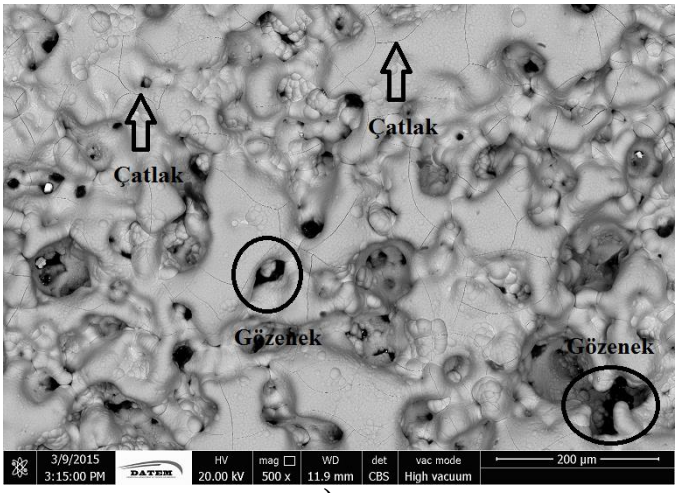
Resim 7.7. AMo7 550 Cr/NE numunesinin kesitinin optik mikroskopta görüntüsü a) 50X büyütme b) 500X büyütme

Elektrolitik kaplanmış toz metal numunelerindeki kaplama oluşumu, elektrolitik kaplanmış üçgen profilli bir vidadaki kaplama oluşumuna benzetebilir. ANSI standardında B1.1'deki bir vidanın dişlerinin üst kısımlarının, anota yakın olması ve akım yoğunlaşmasının etkisiyle düz ve diş dibi bölgelerine göre daha kalın kaplanması ile '4 ve 6'nın kuralı' olarak bilinmektedir (Bkz. Şekil 5.1). Toz metal numunelerdeki derin gözenekler, kör

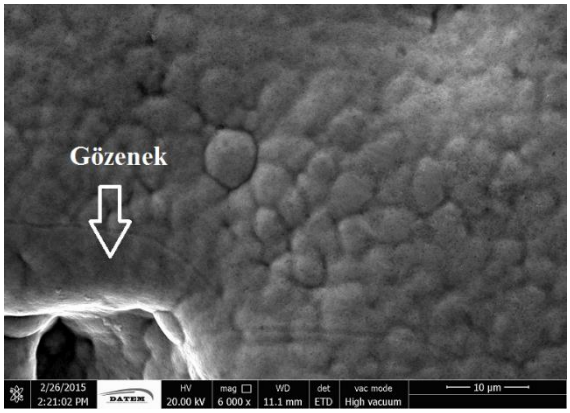
deliklere benzetilirse delik çapı x olduğunda, ancak x derinliğine kadar kaplama oluşacaktır. Genel parmak kuralı olarak isimlendirilen bu kurala göre daha büyük derinliklerde kaplama oluşamayacaktır. Bu sorun karıştırma ve akım etkinliğinin artırılması ile çözülebilir [6].

7.2.2. Kaplanmış numunelerin yüzeylerinin SEM incelemeleri

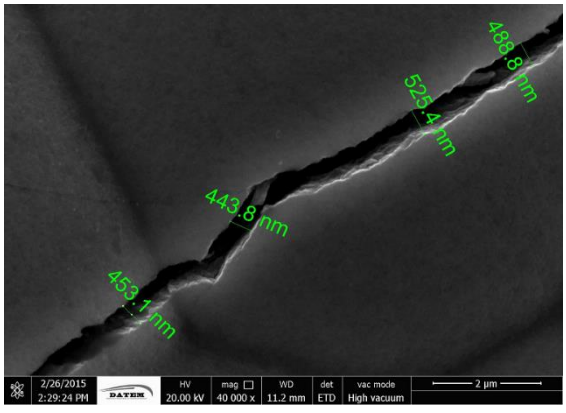
Nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin ilk yüzey incelemeleri taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Her numune için ayrı ayrı elde edilen SEM görüntüleri Resim 7.8 ile 7.16 arasında görülmektedir. SEM görüntülerinden numunelerin tane boyutu ve yüzeydeki açık gözeneklilik oranı hesaplanmış. Kaplama yüzeyinde incelenen bölge ve noktaların tüm kaplamayı temsil edebilecek özelliğe sahip olmalarına dikkat edilmiştir. Yüzeydeki gözenek ve çatlaklar Resim 7.8 a)'da ayrıntılı görülmektedir.



a)

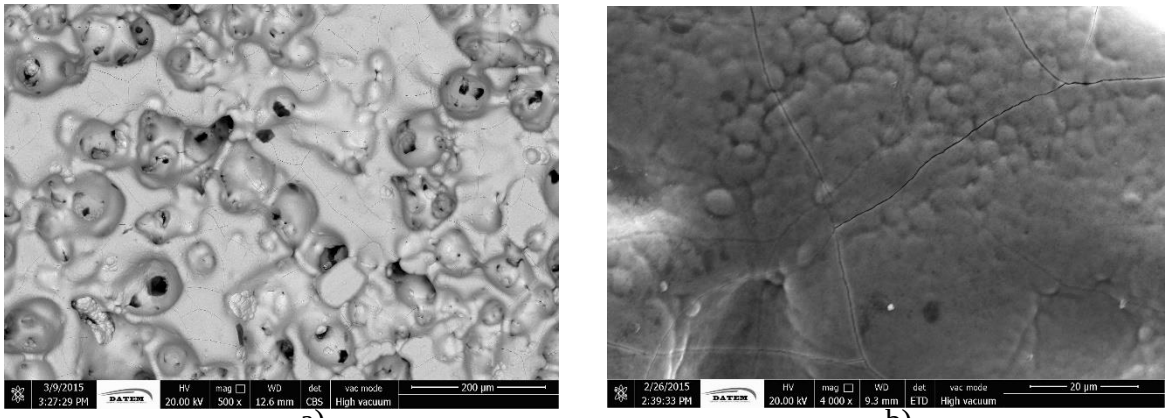


b)



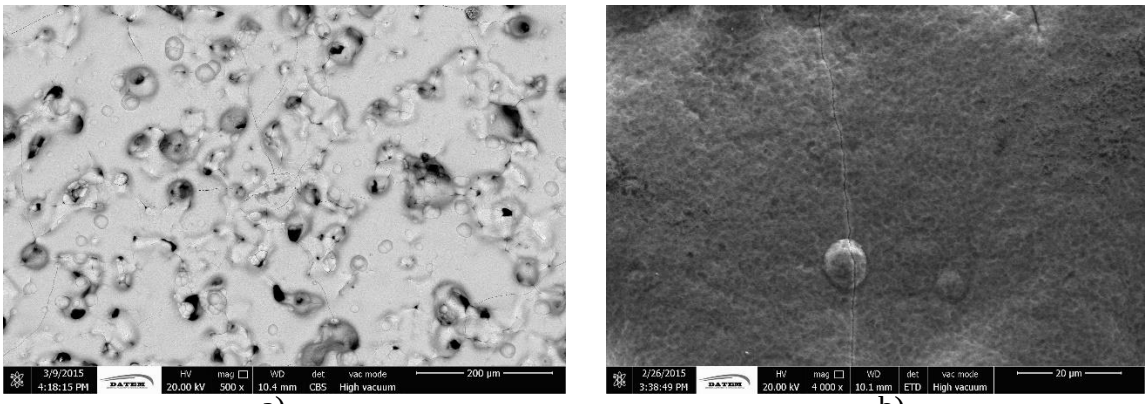
c)

Resim 7.8. AMo7 420 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki gözenek ve Cr tanesi c) Yüzeydeki çatlak



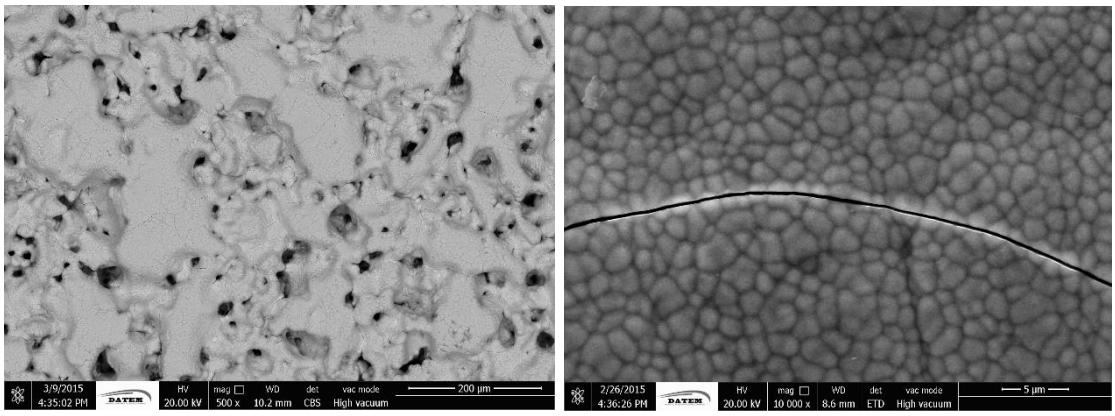
a) b)

Resim 7.9. AMo7 550 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



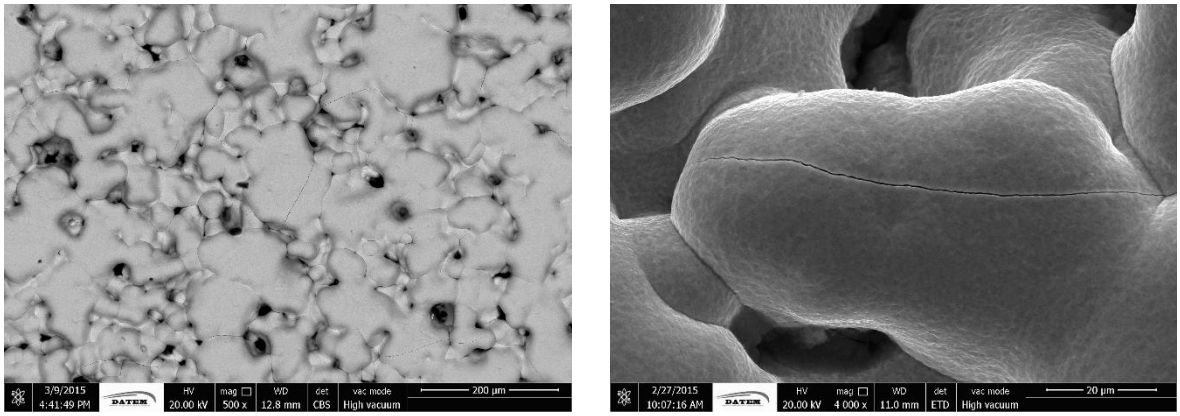
a) b)

Resim 7.10. AMo7 700 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



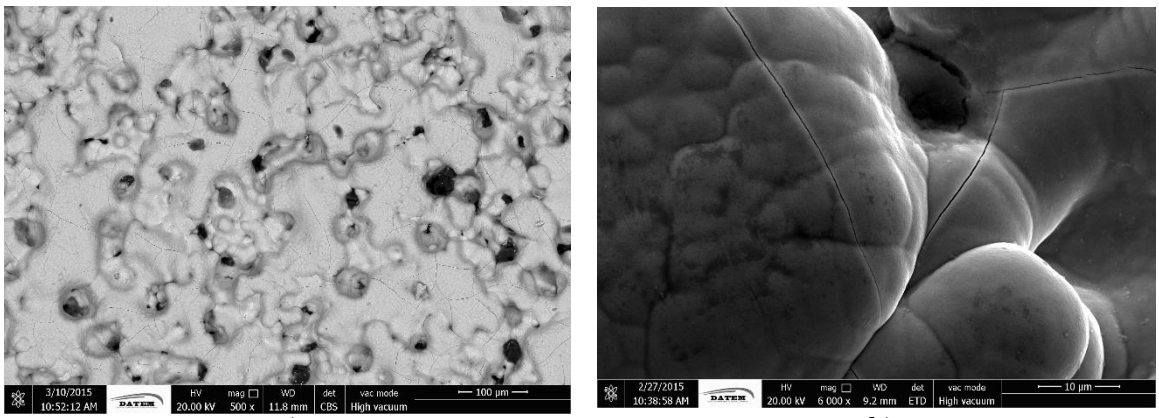
a) b)

Resim 7.11. DAB2 420 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



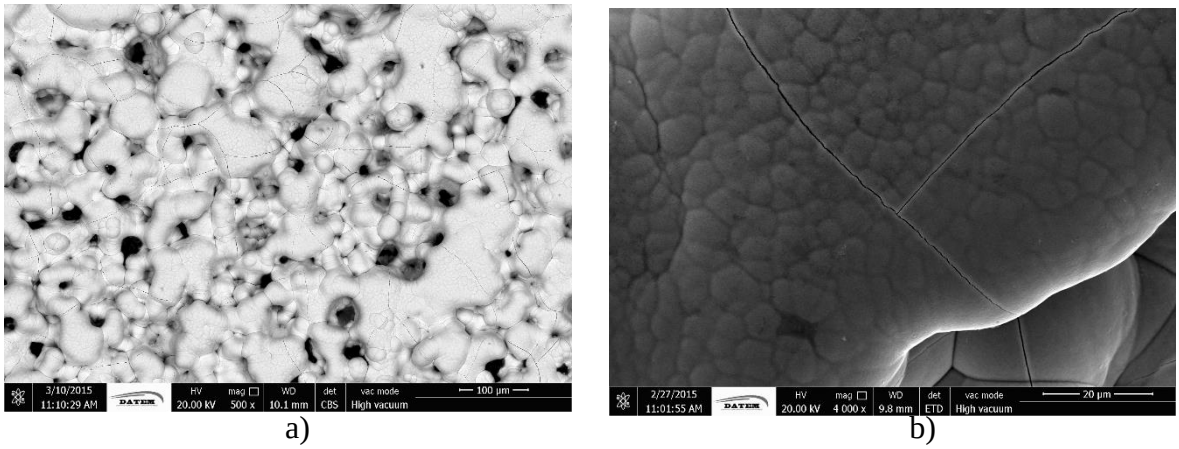
a) b)

Resim 7.12. DAB2 550 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



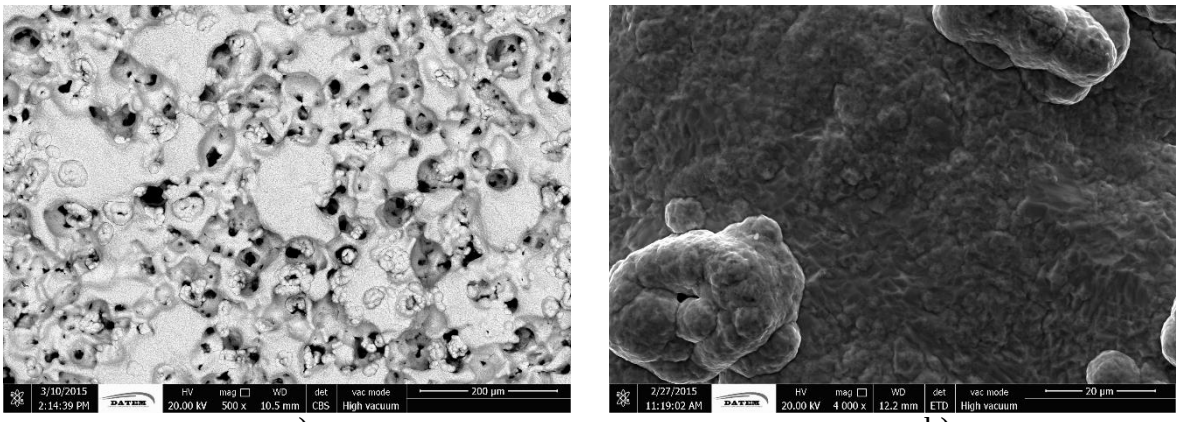
a) b)

Resim 7.13. DAB2 700 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



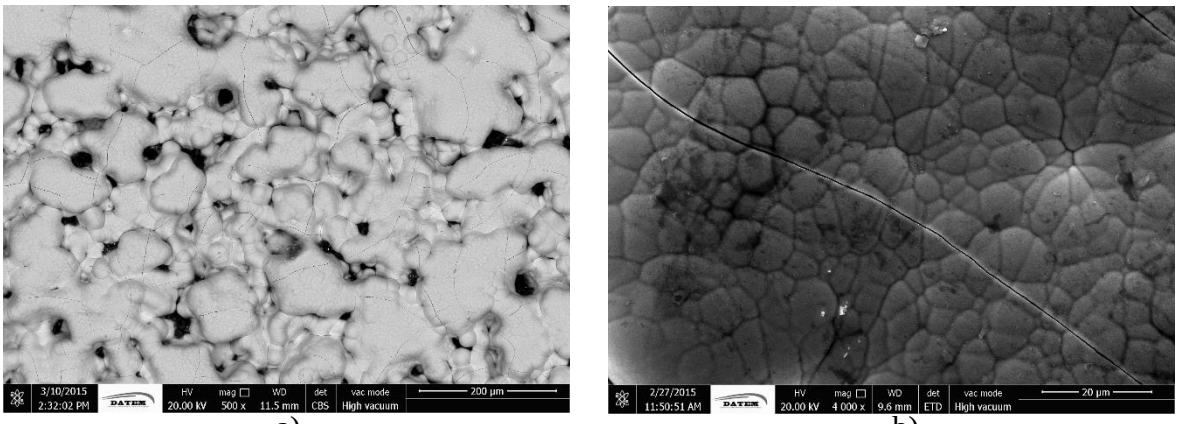
a) b)

Resim 7.14. DAB5 420 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



a) b)

Resim 7.15. DAB5 550 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri



a) b)

Resim 7.16. DAB5 700 Cr/NE numunesinin SEM görüntüsü a) Yüzey b) Yüzeydeki çatlak ve Cr taneleri

Kaplamaların yüzeyleri homojen bir yapıya sahiptir. Bütün numunelerin yüzeylerindeki gözeneklilik oranlarının ve çatlak ağının benzer olduğu görülmektedir. AMo7 420 Cr/NE numunesinde kaplama yüzeyinde daire içinde gösterilen koyu siyah ve yuvarlak şekilli yapıların gözenek olduğu görülmüştür (Bkz. Resim 7.8 a). Bu şekilde olan gözenekler kristalografik gözeneklerdir ve ana malzemedeki pürüzlülük (gözenek vb.) veya elektrolit kaynaklı oluşabilirler. Kaplamanın yüzeyindeki çizgisel yapılar yüksek iç gerilmeler sonucu oluşan çatlaklardır ve korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir (Bkz. Resim 7.8). Çatlakların varlığı korozyon direncini düşürdüğü gibi, çatlakların genişliği ve derinliği de korozyon direncini etkilemektedir. Kaplama banyosunun akım ve sıcaklık

değerleri değiştirilerek çatlak olmayan bir krom kaplama yapmak mümkündür. Bu şekilde yapılan kaplamaların rengi süte benzemektedir. Kaplamanın çatlaksız olmasının dezavantajı ise sertliğin düşmesidir. Optimum aşınma ve korozyon direnci sağlayan kaplama şartları seçilmelidir. Buna örnek çift katmanlı krom kaplamalar ve kompozit kaplamalardır. Kompozit kaplamaların aşınma direnci, korozyon direnci, sertliği saf krom kaplamalara nazaran artırdığı bilinmektedir [17]. Yousefpour ve Rahimi, yaptıkları çalışmada 6 değerlikli krom kaplamaya nano parçacık eklenmediğinde kaplamada çok sayıda ve geniş mikro çatlakların olduğunu fakat nano parçacık eklendiğinde kaplamada az sayıda ve ince mikro çatlaklar olduğunu görmüşlerdir [1]. Elektrolitik krom kaplamalarda mm'deki çatlak sayısı 15-35 ve 40-80 (çatlak/mm), çatlak genişliği 0,1-10 µm olurken [50], nano elmas takviyeli krom kaplamalarda nano elmasın çatlakları durdurucu etkisi sayesinde çatlak sayısının ve çatlak genişliğinin azaldığı düşünülmektedir (Bkz. Resim 7.8 a, Resim 7.8 c) .

Kaplama tane boyutu hesabı Intercept Metodu kullanılarak ve yüzeydeki gözenek oranı Imagej programı kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.5'te görülmektedir.

Çizelge 7.5. Nano elmas takviyeli krom kaplamalardaki Cr tane boyutu ve kaplama yüzeyindeki açık gözeneklilik oranı

Numune kodu	Kaplama Tane Boyutu (µm)	Cr/NE Kaplamanın Yüzeydeki Açık Gözeneklilik Oranı (%)
AMo7 420 Cr/NE	7,50	8,54
AMo7 550 Cr/NE	8,44	7,35
AMo7 700 Cr/NE	10,5	7,69
DAB2 420 Cr/NE	0,70	8,16
DAB2 550 Cr/NE	6,09	7,00
DAB2 700 Cr/NE	2,08	7,58
DAB5 420 Cr/NE	1,56	10,80
DAB5 550 Cr/NE	7,50	10,24
DAB5 700 Cr/NE	4,82	10,87

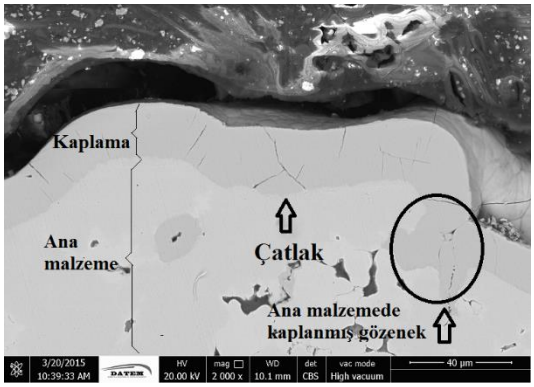
Kaplamadaki Cr tane boyutu 0,7 ile 10,5 µm arasında değişmektedir. Burbato ve arkadaşları (2008), yaptıkları çalışmada saf Cr kaplamadaki tane boyutunu, 50ºC ve 40 A/dm^2 çalışma şartlarında yaklaşık 32 µm bulmuşlardır [57]. Bu tez çalışmasında hesaplanan tane boyutunun saf krom kaplamadaki tane boyutuna göre küçük olması, kaplamaya nano elmas parçacık katılması ile ilişkilendirebilir. Kaplama banyosuna nano

parçacık ilavesine bağlı olarak, katot bileşimi değişmiş ve Cr kristallerinin büyümesi engellenerek, çekirdeklenme hızlanmıştır. Böylece daha küçük boyutlu tane oluşmuştur.

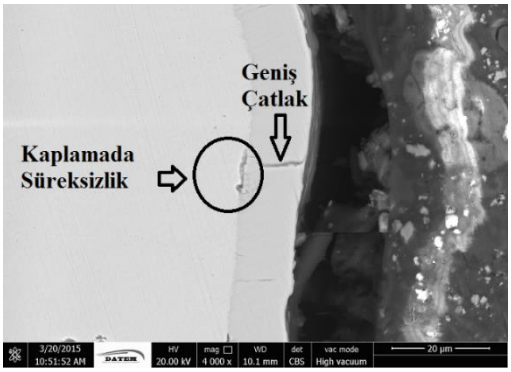
Kaplamaların yüzeylerindeki gözenek oranları %7 ile %10,87 değerleri arasındadır (Bkz. Çizelge 7.5). Her bir kaplamanın gözenek oranlarının benzer olduğu görülmüştür. En düşük gözenek oranı DAB2 550 Cr/NE numunelerindedir. En yüksek gözenek oranı DAB5 Cr/NE numunelerinde görülmektedir.

7.2.3. Kaplanmış numunelerin kesitlerinin SEM ile incelenmesi

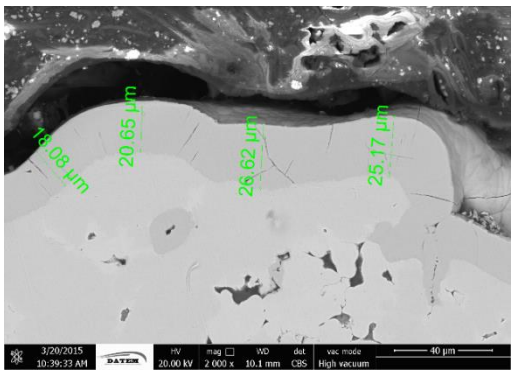
Nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin kesit incelemeleri taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Resim 7.17 ile Resim 7.20 arasındaki SEM görüntülerinden kaplamaların numunelere yapışma durumu, kaplamadaki süreksizlikler ve kaplama kalınlığındaki değişim incelenmiştir.



Resim 7.17. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü

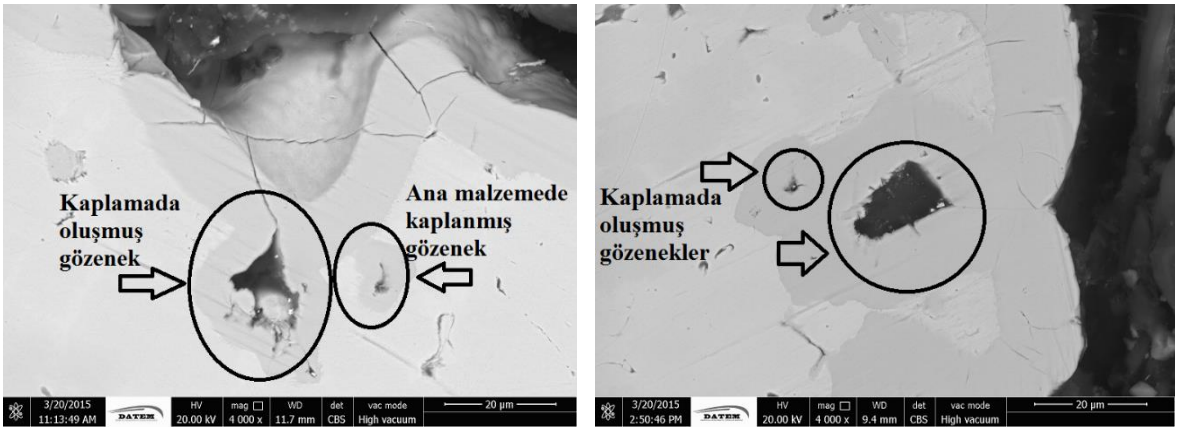


a)



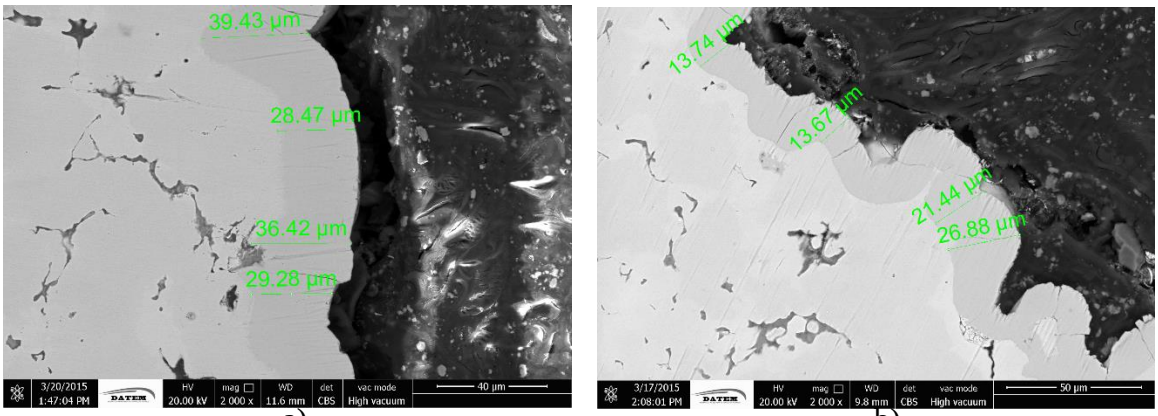
b)

Resim 7.18. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü a) Kaplamadaki süreksizlikler b) Kaplama kalınlığı



a) b)

Resim 7.19. a) AMo7 550 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü b) DAB2 700 Cr/NE numunesinin kesitinin SEM görüntüsü



a) b)

Resim 7.20. Numune kesitlerinin SEM görüntüsü a) DAB2 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı b) DAB5 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı

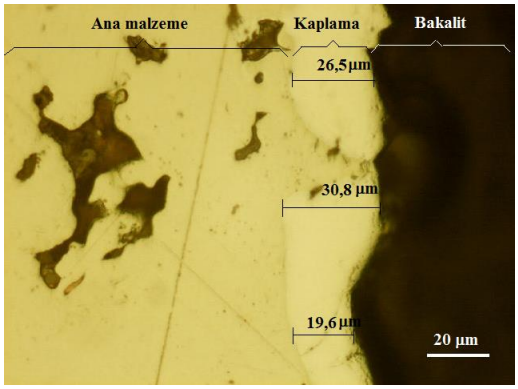
Bu tez çalışmasında genel olarak, kaplamanın ana malzemeye iyi yapıştığı, kesintisiz şekilde oluştuğu ve ana malzemedeki mevcut gözeneklere tam nüfuz ettiği SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Kaplamalardaki süreksizlikler çatlaklar ve gözenekler olarak görülmektedir. Kaplamaların yüzeyinde görülen çatlaklar, kesitte de görülmektedir. Çatlaklar kaplamada genellikle katota dik, düz veya dallanmış şekilde oluşmuşlardır. Çatlakların yüzeyden kaplama tabanına kadar uzanan ya da kaplamayı geçmeyen, dar veya geniş biçimlerde olduğu görülmektedir.

Resim 7.19'da Kaplamada oluşan gözenekler genellikle ana malzemenin gözenekli yapısından kaynaklanmıştır ve bu toz metal numunelerin elektrolitik kaplanmasında beklenen bir durumdur (Bkz.Şekil 5.3). Toz metal numunelerin gözeneklerinin iyi

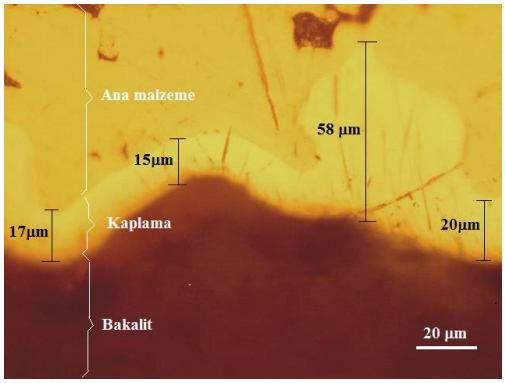
temizlenmiş olması nedeniyle ana malzeme ile kaplama arasında yabancı madde kaynaklı gözeneklere rastlanmamıştır. Yine kaplama metalinde de yabancı maddeden kaynaklı gözenekler bulunmamaktadır. Bununla birlikte kaplama sırasında oluşan hidrojenin basıncının bölgesel olarak kaplamayı kaldırması sonucu veya kaplamanın ana malzemeye zayıf yapışması neticesiyle oluşan gözenekler de vardır (Bkz. Resim 7.18 a). Ana malzemedeki kaplama tabanına yakın olan gözeneklerin bazılarının kaplandığı da gözlenmiştir (Bkz. Resim 7.19). SEM'de yapılan incelemeler sonucunda numunelerin kaplama kalınlığının uniform olmadığı ve ana malzemedeki gözenekliliğin etkisiyle ve akım yoğunlaşmasının bir sonucu olarak değiştiği görülmüştür (Bkz. Resim 20).

7.2.4. Kaplama kalınlığı hesabı

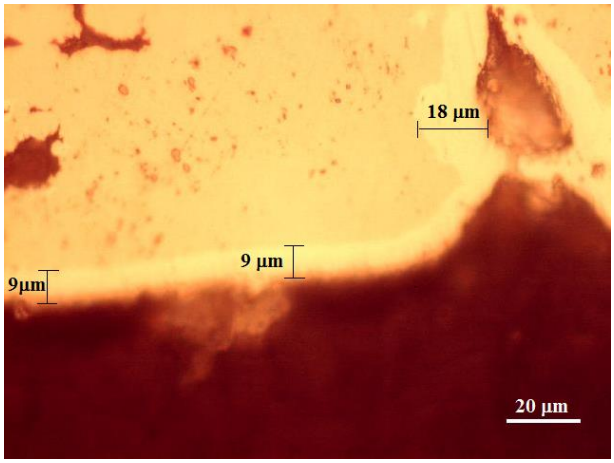
Kaplama kalınlıkları optik mikroskop ile numunelerin her biri için yapılan 10 ölçümde belirlenmiştir. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri Resim 7.21 ile Resim 7.29 arasında görülmektedir.



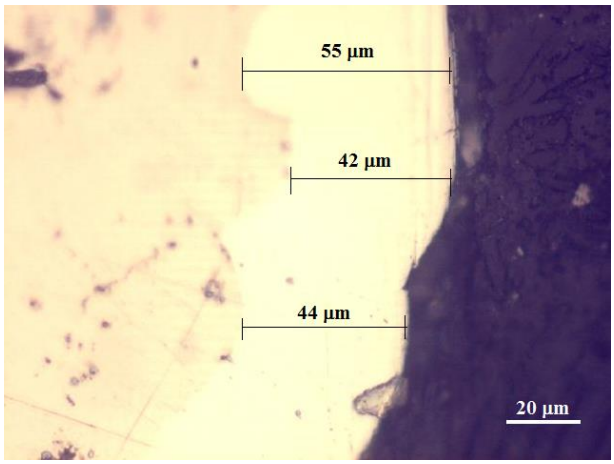
Resim 7.21. AMo7 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



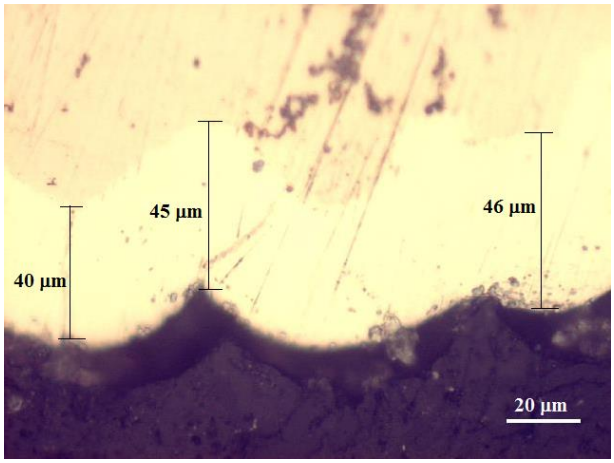
Resim 7.22. AMo7 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



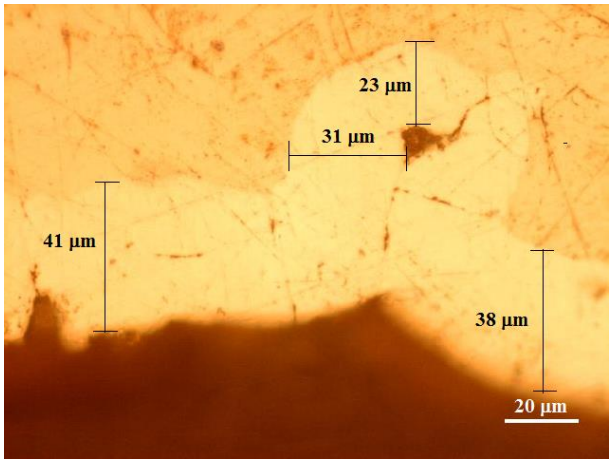
Resim 7.23. AMo7 700 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



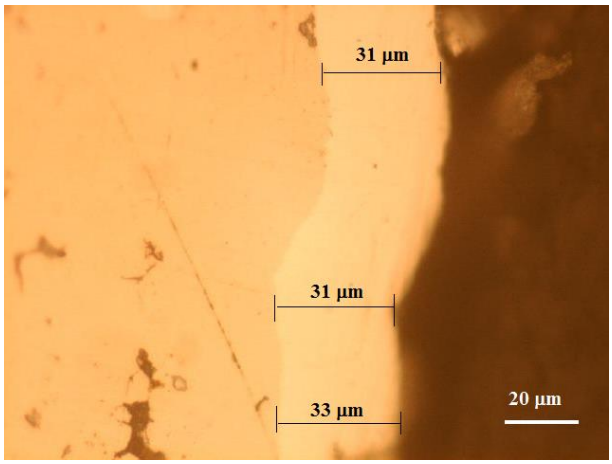
Resim 7.24. DAB2 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



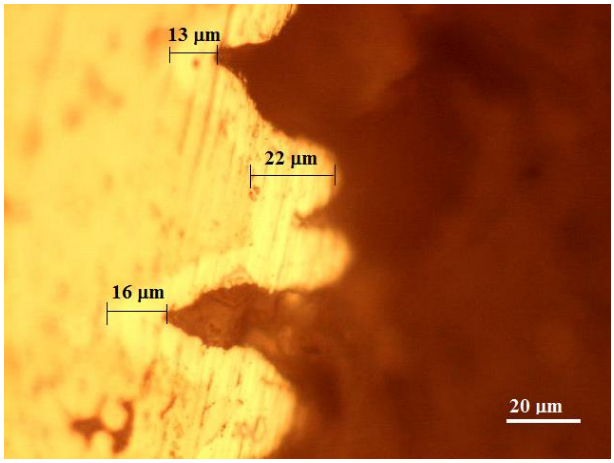
Resim 7.25. DAB2 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



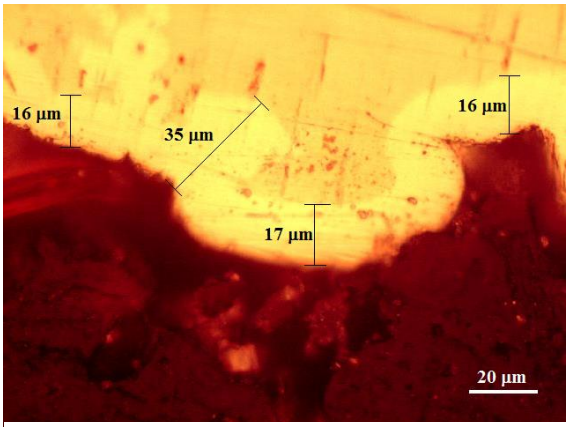
Resim 7.26. DAB2 700 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



Resim 7.27. DAB5 420 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



Resim 7.28. DAB5 550 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı



Resim 7.29. DAB5 700 Cr/NE numunesinin kaplama kalınlığı

Yapılan kaplama kalınlığı hesaplamaları Çizelge 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Numunelerin kaplama kalınlığı ölçümü ve ortalaması

Numune Kodu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ort. K. Kalınlığı (ölçülen) µm
AMo7 420 Cr/NE	19	18	20	22	9	25	30	18	31	27	21,9
AMo7 550 Cr/NE	22	58	15	18	16	22	34	9	17	16	22,7
AMo7 700 Cr/NE	13	19	9	14	9	18	32	56	14	16	20,0
DAB2 420 Cr/NE	55	44	42	23	24	25	37	17	13	19	29,9
DAB2 550 Cr/NE	18	19	40	25	45	57	19	27	13	46	30,9
DAB2 700 Cr/NE	31	21	26	27	41	56	38	23	20	17	30,0
DAB5 420 Cr/NE	33	31	35	37	36	32	37	32	33	32	33,8
DAB5 550 Cr/NE	16	45	25	22	27	44	28	25	13	11	25,6
DAB5 700 Cr/NE	29	28	16	21	22	16	48	35	33	17	26,5

Kaplamanın büyüme hızı (saatte oluşan kaplama kalınlığı) Çizelge 7.7'de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Numunelerin ölçülen, hesaplanan kaplama kalınlığı ve kaplamanın büyüme hızı

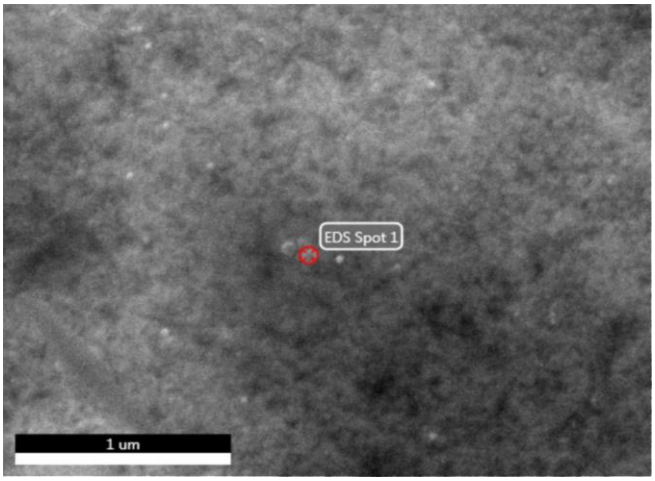
Numune Kodu	Ort. K. Kalınlığı (ölçülen) (μm)	Kaplama alanı (cm^2)	Kaplanan malzeme Miktarı, (g)	Kaplama Kalınlığı (ρ=7,19 g/cm^3) (Hesaplanan) (μm)(45 dak.)	Kaplamanın büyüme hızı (μm/saat)
AMo7 420 Cr/NE	21,9	15,85	0,299	26,2	35,0
AMo7 550 Cr/NE	22,7	15,80	0,319	28,1	37,4
AMo7 700 Cr/NE	20,0	15,69	0,289	25,6	34,2
DAB2 420 Cr/NE	29,9	16,33	0,408	34,7	46,3
DAB2 550 Cr/NE	30,9	16,29	0,419	35,8	47,7
DAB2 700 Cr/NE	30,0	16,20	0,380	32,6	43,5
DAB5 420 Cr/NE	33,8	16,01	0,450	39,1	52,1
DAB5 550 Cr/NE	25,6	16,18	0,414	35,6	47,4
DAB5 700 Cr/NE	26,5	16,08	0,420	36,3	48,4

Çizelge 7.7'de görüldüğü gibi numunelerin ortalama kaplama kalınlığı 20,0-33,8 μm arasında değişmektedir. Yapılan ölçüm ve hesaplamalarda ortalama kaplama kalınlığı AMo7 Cr/NE numunelerinde en düşük değerdedir. DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerinde benzer değerde çıkmıştır. Optik mikroskop görüntülerinden de anlaşılacağı gibi kaplama kalınlığı bölgesel farklılıklar göstermiştir. Bu durum elektrolitik kaplamada beklenen bir durumdur [45]. Keskin köşe ve kenarlar, kör delik gibi ana malzeme yüzeyindeki farklılıklar, anota olan mesafe farklılığı homojen akım yoğunluğu dağılımını önlemektedir. Bunun sonucu olarak kaplama kalınlığı uniform olmaktadır. Bu tez çalışmasında numunelerin yüzeylerinin düz olmaması ve gözenekli olması nedeniyle

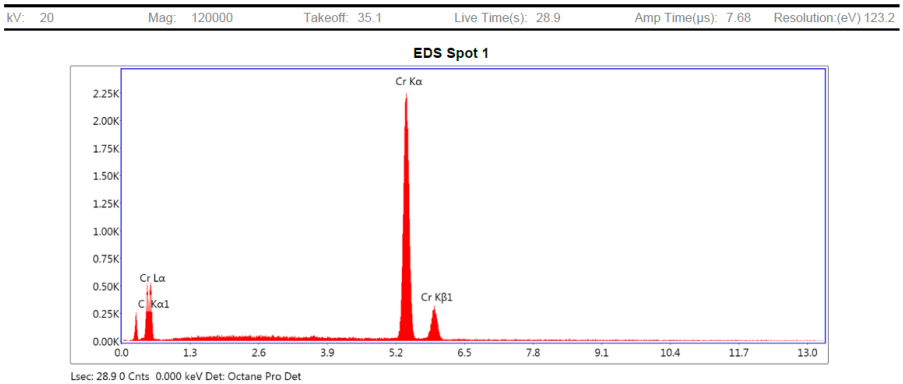
kaplama kalınlığı homojen olmamıştır. Kaplamanın büyüme hızı DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerinde en yüksek, AMo7 Cr/NE numunelerinde en düşük olmuştur.

7.2.1. Kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitlerinde EDS analizi

Nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitleri üzerindeki nano elmas oranını belirleyebilmek amacı ile EDS nokta ve çizgi analizleri yapılmıştır. Her numune için kaplama yüzeyinden ayrı ayrı elde edilen EDS görüntüleri Resim 7.30 ile Resim 7.43 arasında görülmektedir. Kaplama yüzeylerinin EDS analiz grafikleri Şekil 7.7 ile Şekil 7.16 arasında ve EDS analiz sonuçları Çizelge 7.8 ile Çizelge 7.17 arasında görülmektedir. Kaplama kesitlerinin EDS görüntüleri ve analizleri Resim 7.31 ile Resim 7.44 arasında görülmektedir.



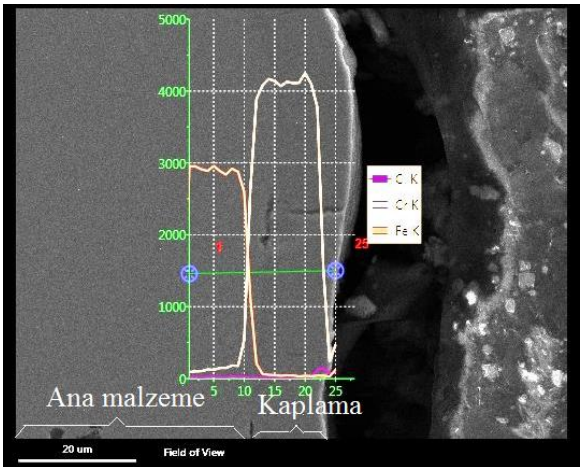
Resim 7.30. AMo7 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



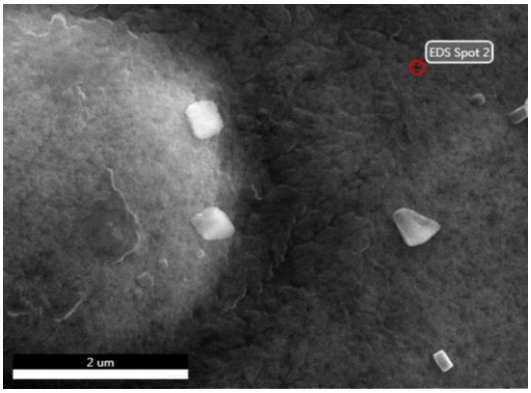
Şekil 7.7. AMo7 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.8. AMo7 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

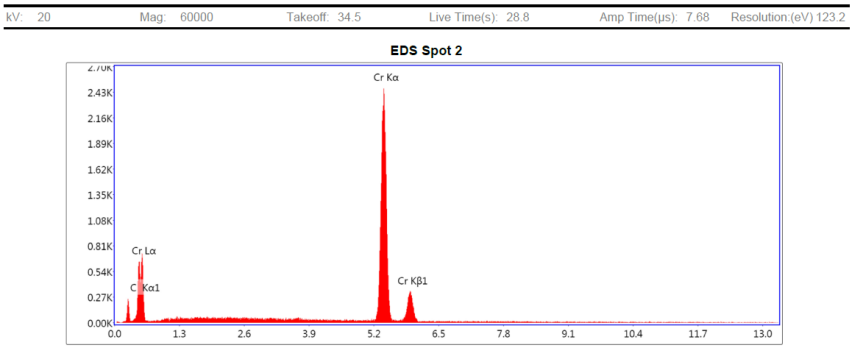
Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	12,62	38,46	11,35
Cr	87,38	61,54	2,04



Resim 7.31. AMo7 420 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi



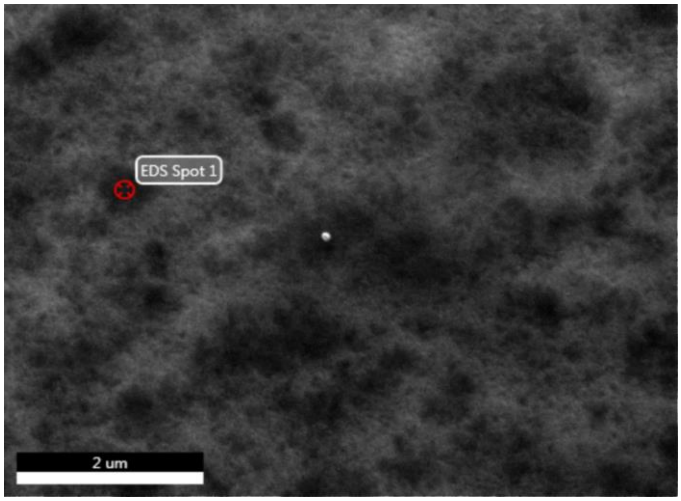
Resim 7.32. AMo7 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



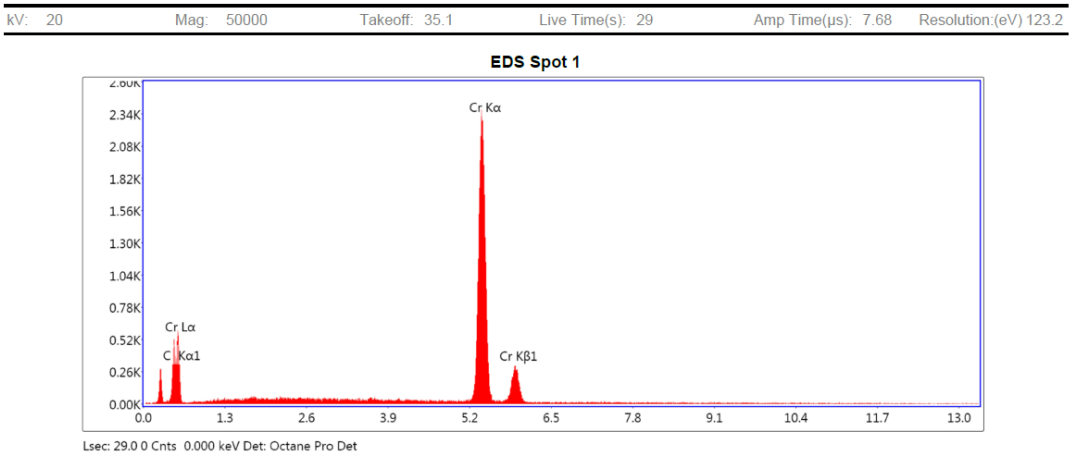
Şekil 7.8. AMo7 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.9. AMo7 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	12,28	37,73	11,48
Cr	87,72	62,27	2,00



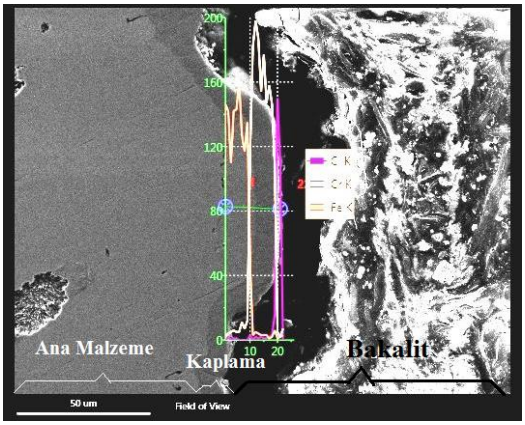
Resim 7.33. AMo7 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



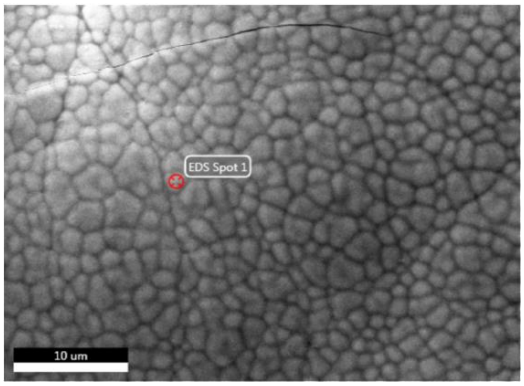
Şekil 7.9. AMo7 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.10. AMo7 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

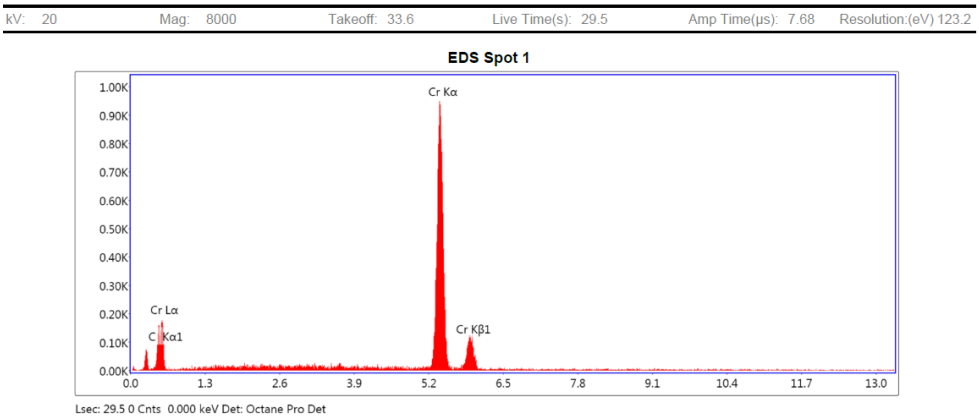
Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	13,95	41,24	11,01
Cr	86,05	58,76	2,02



Resim 7.34. AMo7 700 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi



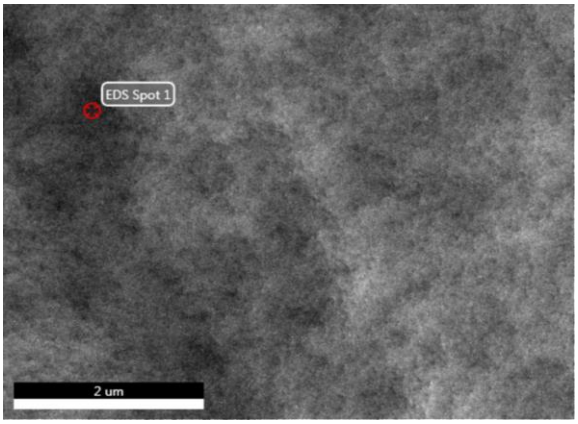
Resim 7.35. DAB2 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



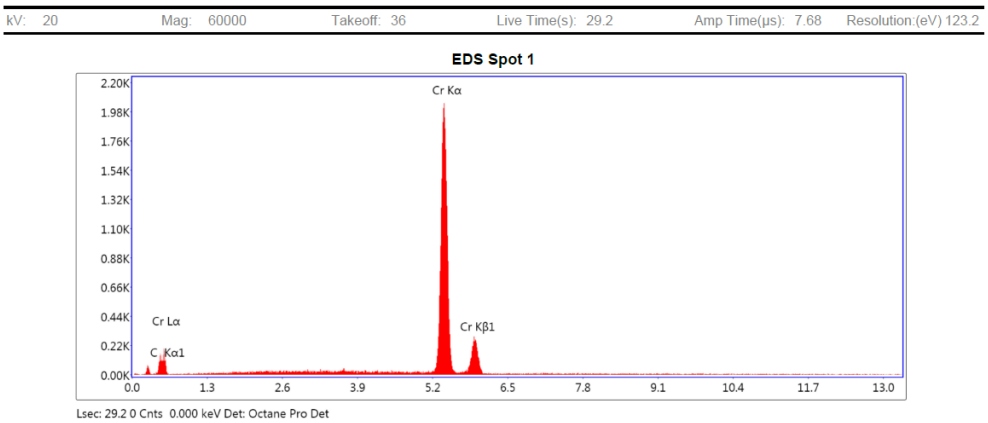
Şekil 7.10. DAB2 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.11. DAB2 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	11,27	35,47	13,81
Cr	88,73	64,53	2,44



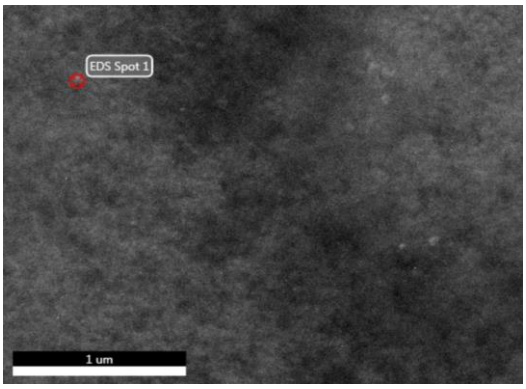
Resim 7.36. DAB2 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



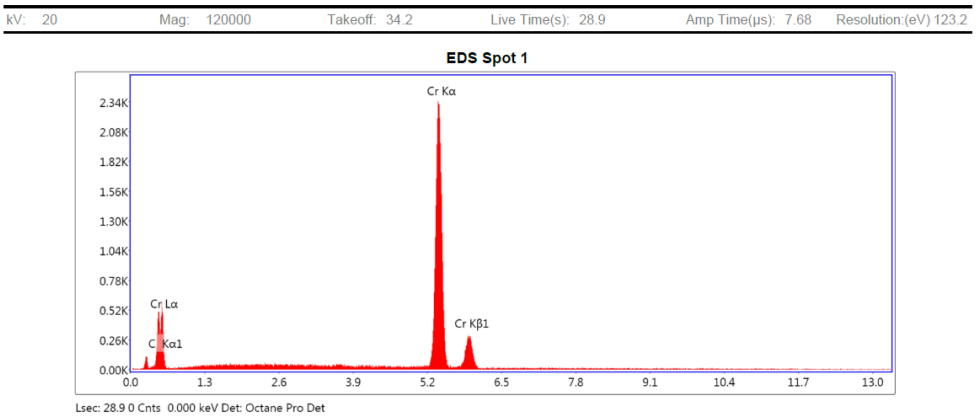
Şekil 7.11. DAB2 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.12. DAB2 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	4,95	18,39	14,48
Cr	95,05	81,61	2,00



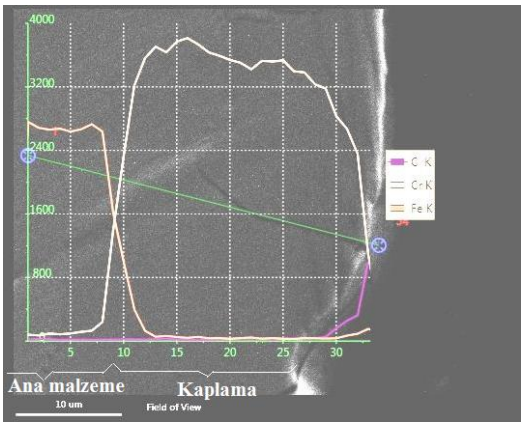
Resim 7.37. DAB2 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



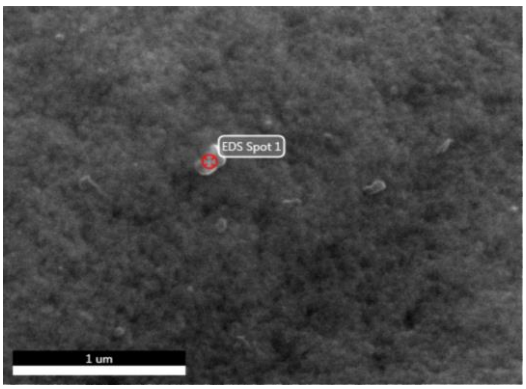
Şekil 7.12. DAB2 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.13. DAB2 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

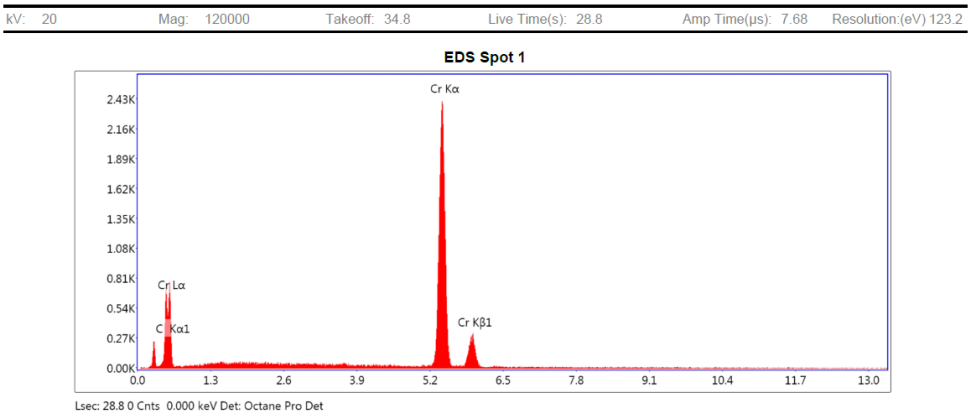
Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	6,4	22,84	13,47
Cr	93,6	77,16	1,99



Resim 7.38. DAB2 700 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi



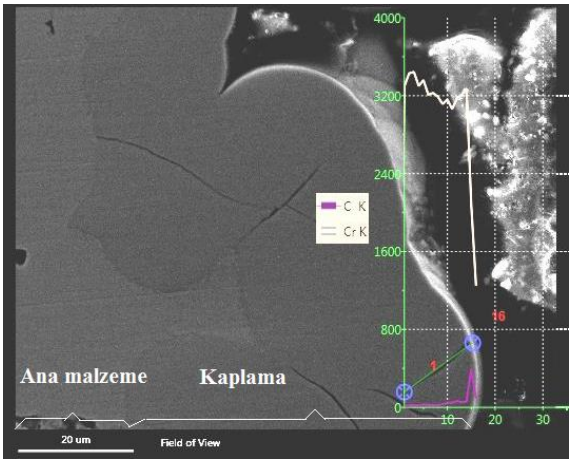
Resim 7.39. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



Şekil 7.13. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.14. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

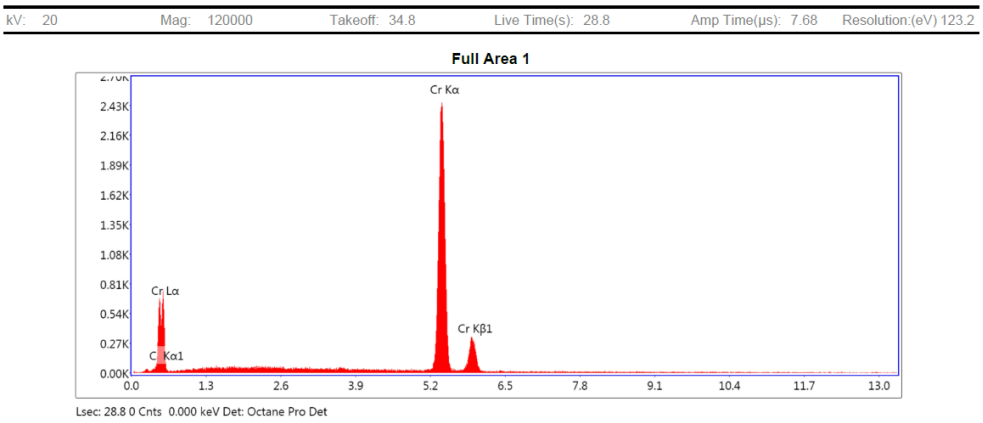
Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	12,94	39,15	11,43
Cr	87,06	60,85	2,03



Resim 7.40. DAB5 420 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi



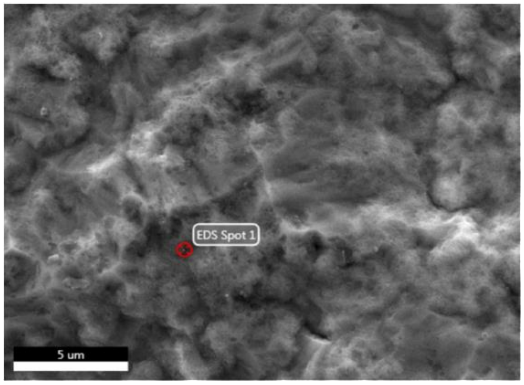
Resim 7.41. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi



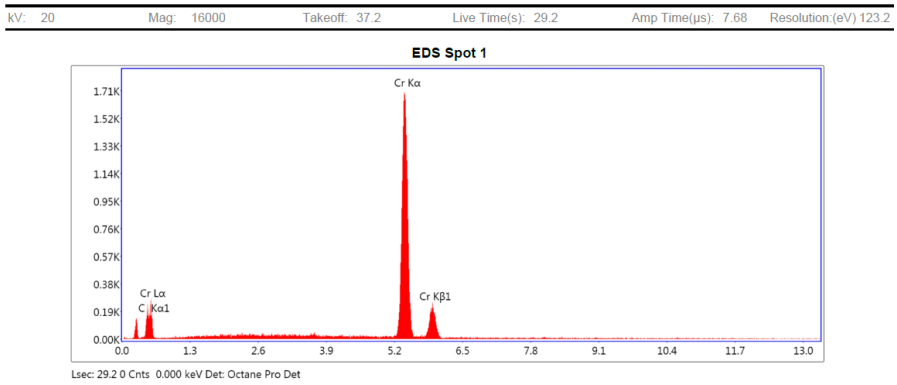
Şekil 7.14. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi grafiği

Çizelge 7.15. DAB5 420 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	2,93	11,55	16,92
Cr	97,07	88,45	1,96



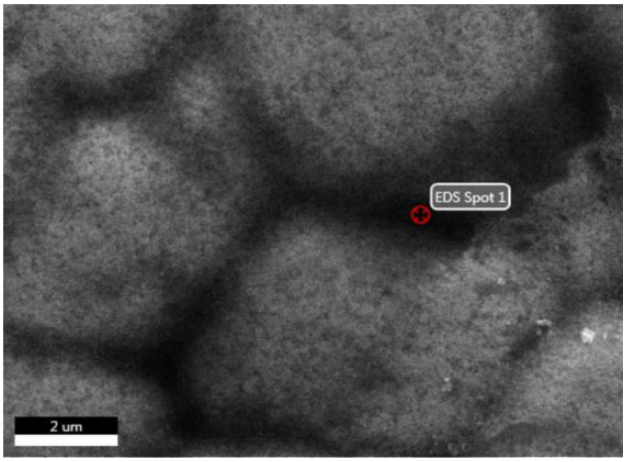
Resim 7.42. DAB5 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



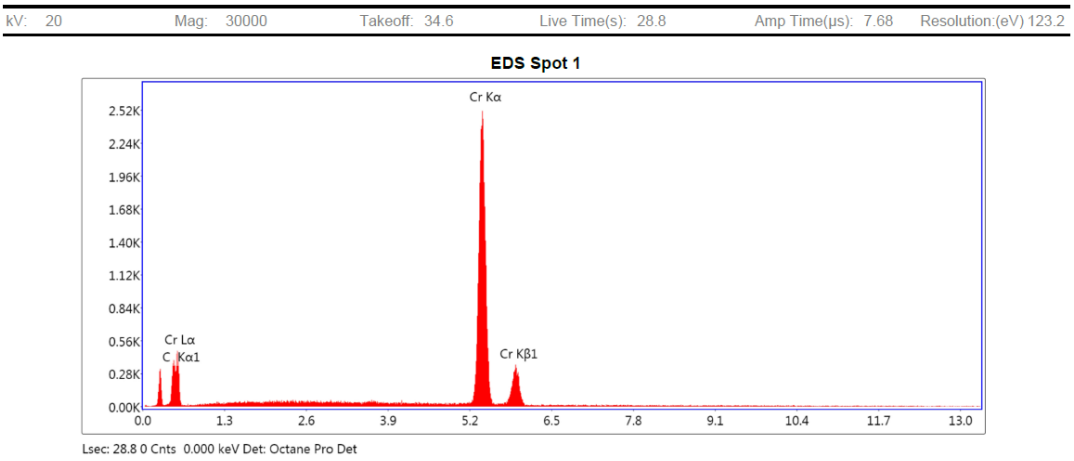
Şekil 7.15. DAB5 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.16. DAB5 550 Cr/NE numunesinde yüzeyde alan EDS analizi sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	10,70	34,15	12,56
Cr	89,30	65,85	2,12



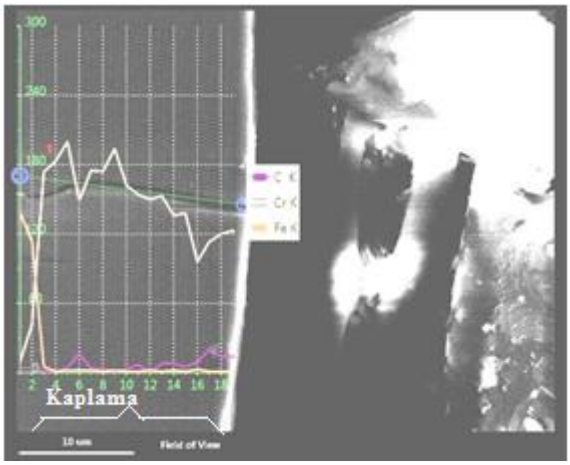
Resim 7.43. DAB5 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi



Şekil 7.16. DAB5 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi grafiği

Çizelge 7.17. DAB5 700 Cr/NE numunesinde yüzeyde nokta EDS analizi sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	Hata %
C	14,95	43,21	10,77
Cr	85,05	56,79	1,99



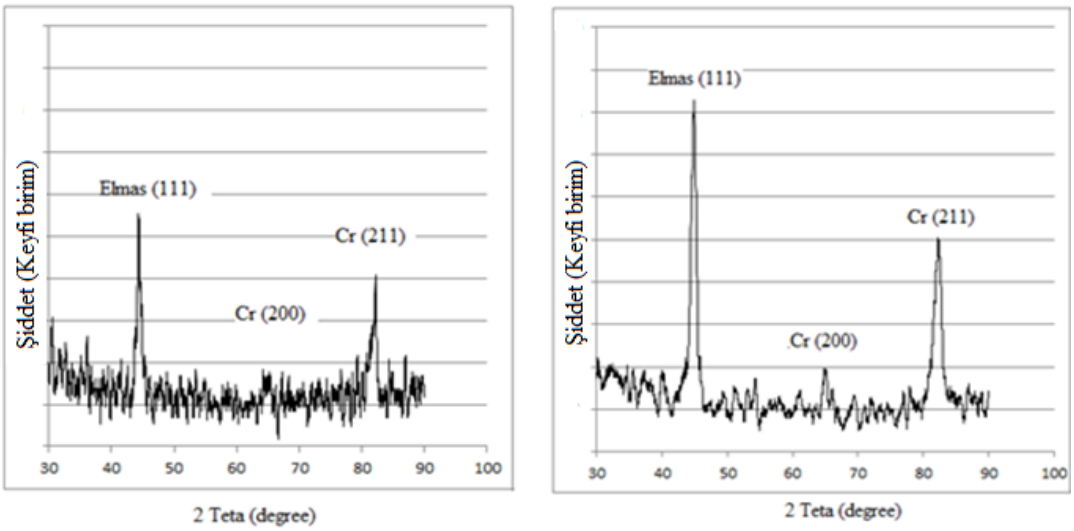
Resim 7.44. DAB5 700 Cr/NE numunesinde kesitte çizgi EDS analizi

Kaplama yüzeyine yapılan EDS nokta analizlerinde nano elmas (NE) oranı ağırlıkça %4,95-% 14,95 değerleri arasında bulunmuştur. Kaplamalarda analiz edilen noktalara göre NE ağırlıkça yüzde değeri, farklılık göstermiştir. NE krom matrise gömüldüğü için SEM ile tam olarak görüntülememiştir. EDS yüzey alan analizlerinde, NE ağırlıkça yaklaşık %2,93 değerinde bulunmuştur.

Kesit EDS analizlerinde, kaplama yüzeyinden 2-3 µm aşağısına kadar nano elmas piki gözlenmiştir. EDS analizlerinde kaplama tabanına doğru NE gözlenememiş, dolayısıyla nano parçacıkların kaplama kesitinde, kaplama yüzeyinden tabanına doğru homojen dağılmadığı düşünülmektedir.

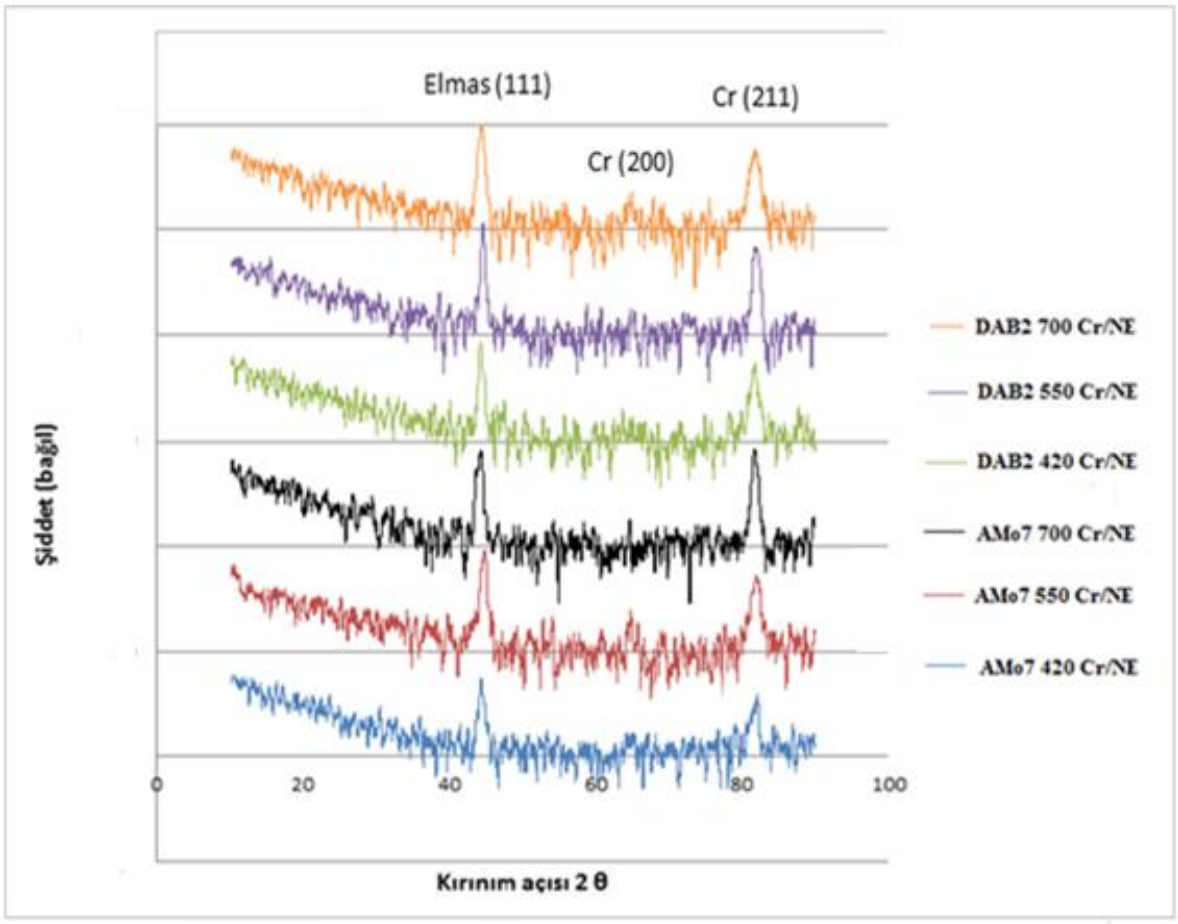
7.2.2. Kaplanmış numunelerin X ışınları difraksiyon analizi

AMo7 420 ve AMo7 550 Cr/NE numunelerinin XRD kırınım desenleri, nano elmas ve Cr kristallerinin düzlemleri Şekil 7.17'de açıkça görülmektedir. Bütün numunelerin nano elmas ve krom kristallerinin düzlemleri aynı çıkmış ve numunelerin kırınım desenleri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil 7.18 ve 7.19'da kaplanmış numunelerin XRD kırınım desenleri görülmektedir.

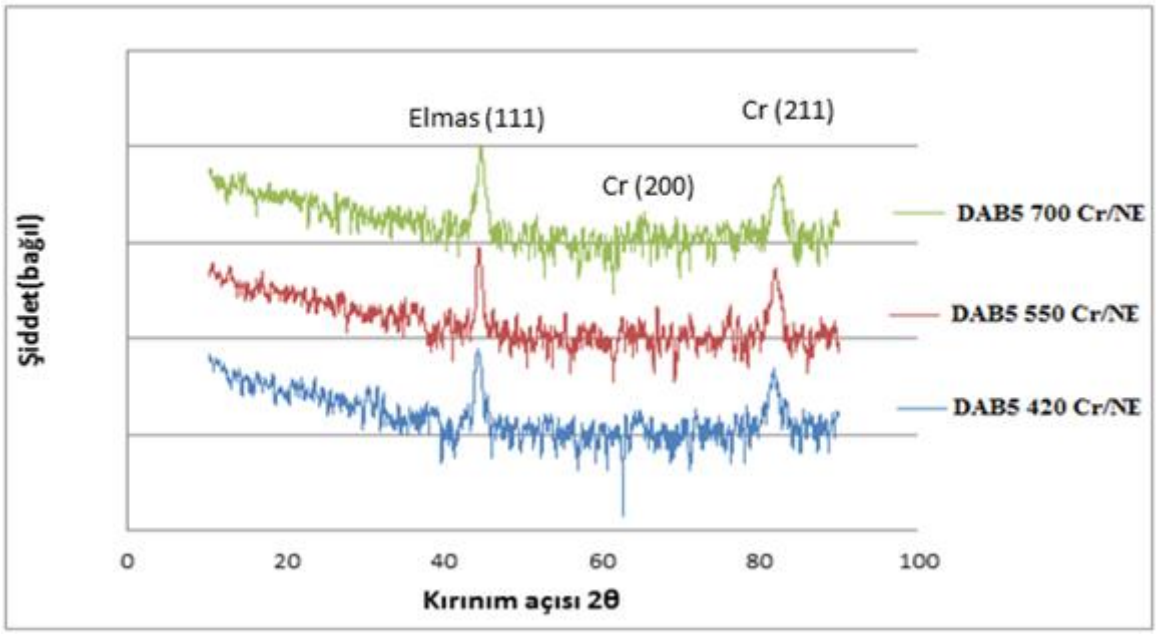


a) b)

Şekil 7.17. Cr/NE kaplanmış numunelerinin X kırınım desenleri a) AMo7 420 Cr/NE b) AMo7 550 Cr/NE



Şekil 7.18. Cr/NE kaplanmış numunelerin XRD kırınım desenleri



b)

Şekil 7.19. Cr/NE kaplanmış numunelerin XRD kırınım desenleri

Cr ve Nano elmas kırınım piklerinin ortalama yarı genişlik değerleri (FWHM) ve kristal boyutu hesaplanmış ve sırasıyla Çizelge 7.18 ve 7.19'da verilmiştir.

Çizelge 7.18. HRXRD ölçümü ile krom elementi için elde edilen deneysel bulgu ve hesaplamalar

Numune Kodu	FWHM (β)	2θ (derece)	Cr Kristal Boyutu	
			Å	nm
AMo7 420 Cr/NE	0,39	81,8	4,69	46,9
AMo7 550 Cr/NE	0,59	82,1	3,09	30,9
AMo7 700 Cr/NE	0,54	81,7	3,39	33,9
DAB2 420 Cr/NE	0,61	81,4	3,00	29,8
DAB2 550 Cr/NE	0,55	81,6	3,34	33,4
DAB2 700 Cr/NE	0,87	81,5	2,11	21,1
DAB5 420 Cr/NE	0,65	81,9	2,82	28,2
DAB5 550 Cr/NE	0,51	82,1	3,60	36,0
DAB5 700 Cr/NE	0,53	82,4	3,49	34,9

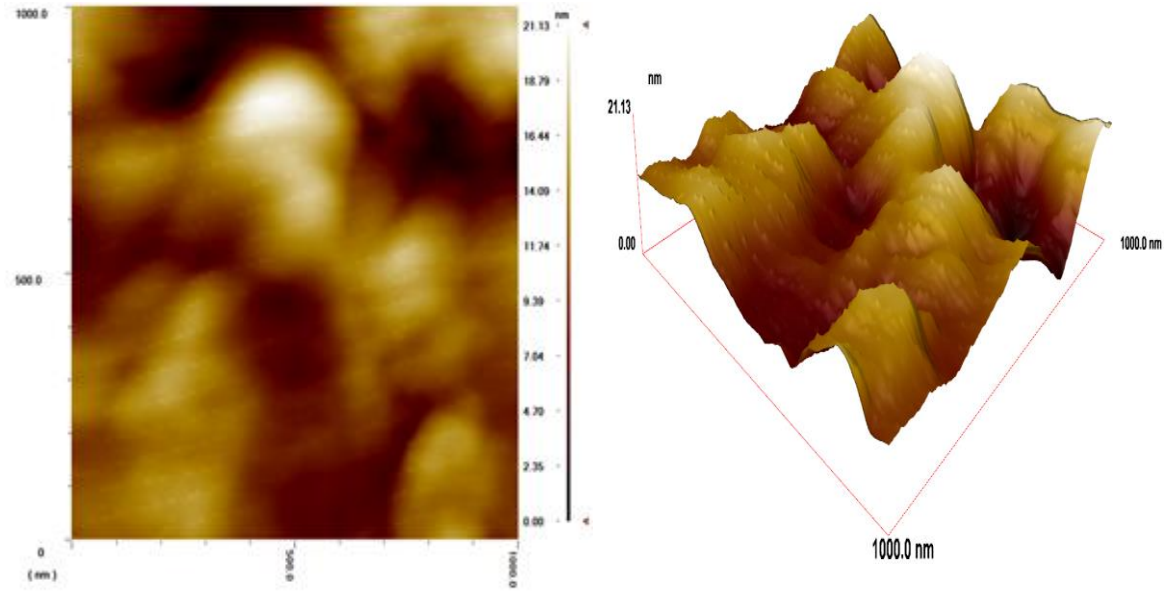
Çizelge 7.19. HRXRD ölçümü ile nano elmas için elde edilen deneysel bulgu ve hesaplamalar

Numune Kodu	FWHM (β)	2θ (derece)	NE Kristal Boyutu	
			Å	nm
AMo7 420 Cr/NE	0,40	44,3	3,76	37,6
AMo7 550 Cr/NE	0,42	44,7	3,54	35,4
AMo7 700 Cr/NE	0,40	44,3	3,72	37,2
DAB2 420 Cr/NE	0,27	44,1	5,60	56,0
DAB2 550 Cr/NE	0,21	44,4	7,00	69,9
DAB2 700 Cr/NE	0,36	44,2	4,14	41,4
DAB5 420 Cr/NE	0,43	44,3	3,52	35,2
DAB5 550 Cr/NE	0,22	44,7	6,78	67,8
DAB5 700 Cr/NE	0,43	44,1	3,46	34,6

Kaplamalara ait 2θ değerleri 06-675 numaralı elmas pikleri ve 06-694 numaralı krom pikleri ile uyumludur. Nano elmas takviyeli krom kaplı numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında kompozit kaplamalarda krom için (200) ve (211) piklerinin güçlü olduğu görülmektedir. Elmas için (111) pikinin güçlü olduğu görülmektedir. Buna göre kompozit kaplama işlemi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir ve işlem yalnızca fiziksel boyutta olmuş, kimyasal bir değişime veya bileşime rastlanılmamıştır. Daha detaylı bir yapısal analiz sunabilmek için Scherrer formülü kullanılarak kristal boyutu (D) hesabı yapılmıştır [54]. Her bir numunedeki krom ve nano elmas için FWHM değeri arttıkça kristal boyutunun azaldığı görülmüştür. Hesaplamalara göre Cr kristal boyutu 21,1-46,9 nm arasında bulunmuştur. En düşük Cr kristal boyutu DAB2 700 Cr/NE numunesinde, en büyük Cr kristal boyutu AMo7 420 Cr/NE numunesinde görülmüştür. Nano parçacık ilavesinin krom kristal boyutuna etki ettiği düşünülmektedir. Nano parçacık taneleri elektrokristalizasyon sürecinde büyüme merkezlerinin (çekirdeklenme) sayısını artırarak, çekirdeklerin büyüme hızının azalmasına neden olmakta, sonuç olarak Cr kristallerinde küçülme meydana gelerek, ince taneli bir yapı oluşmaktadır [15, 44].

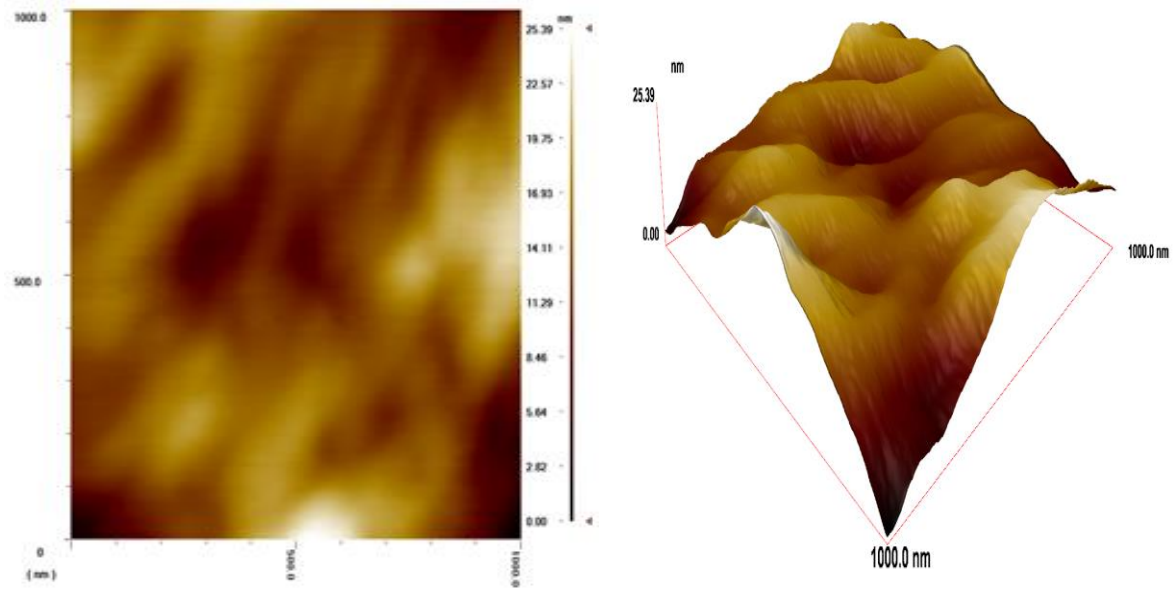
7.2.3. Kaplanmış numunelerin AFM incelemeleri

AFM ile 1x1μm^2 alandaki 2 ve 3 boyutlu görüntüleme yapılmıştır. Numunelere ait görüntüler Resim 7.45 ile 7.53 arasında görülmektedir.



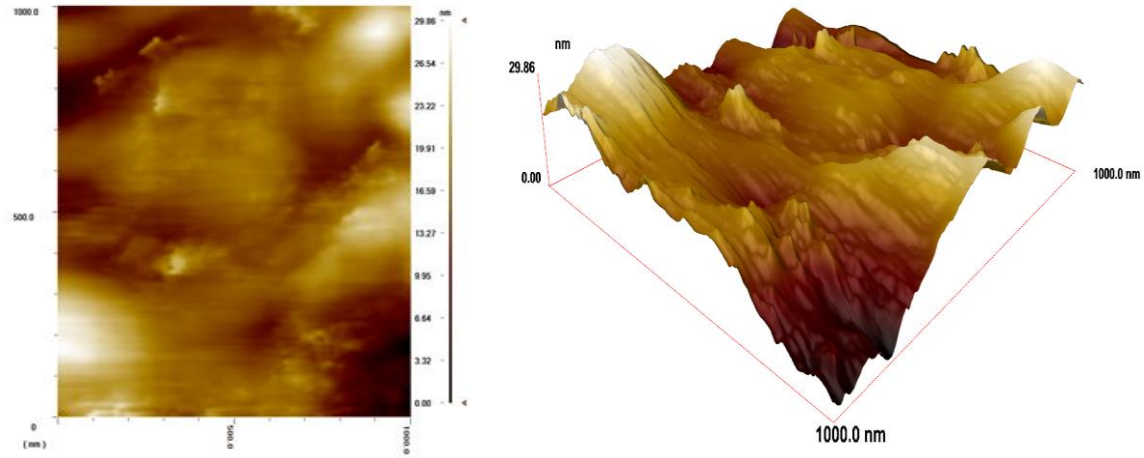
a) b)

Resim 7.45. AMo7 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



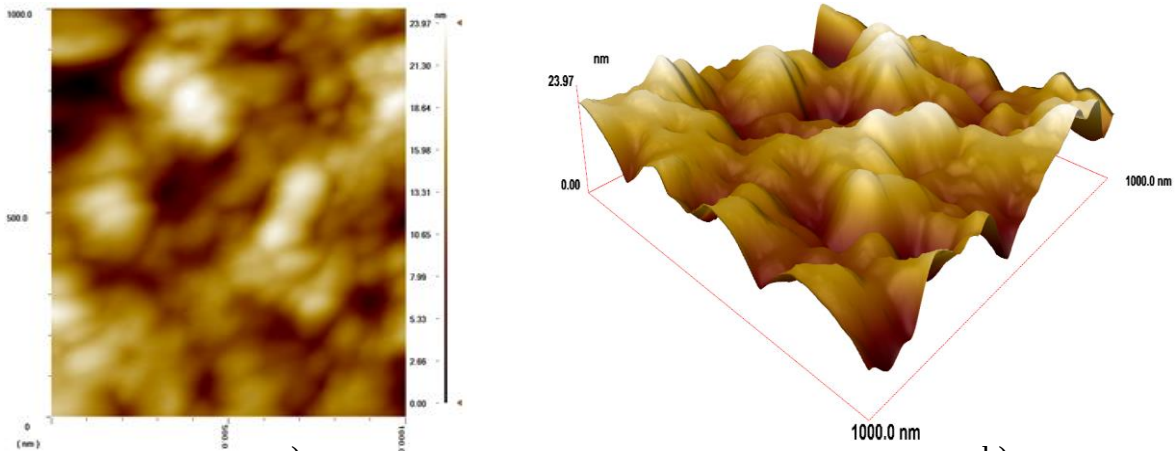
a) b)

Resim 7.46. AMo7 550 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



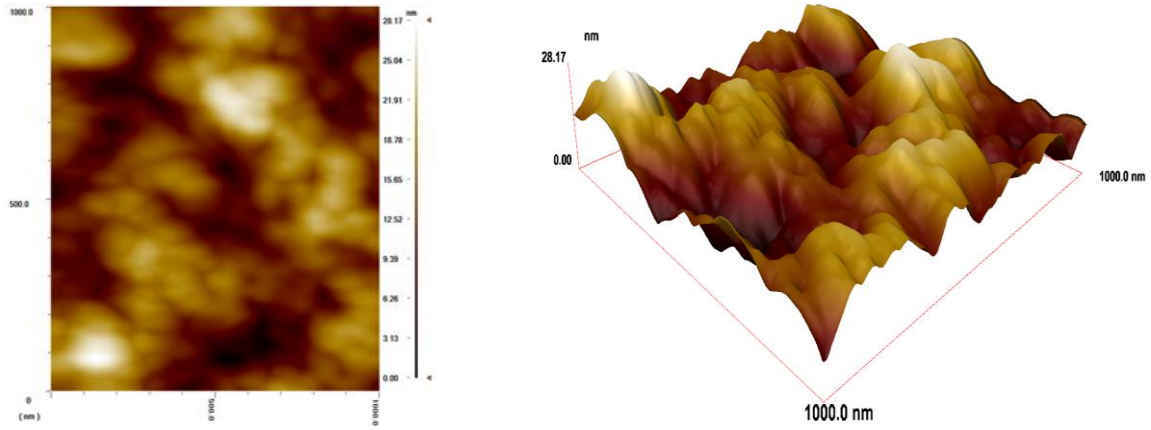
a) b)

Resim 7.47. AMo7 700 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



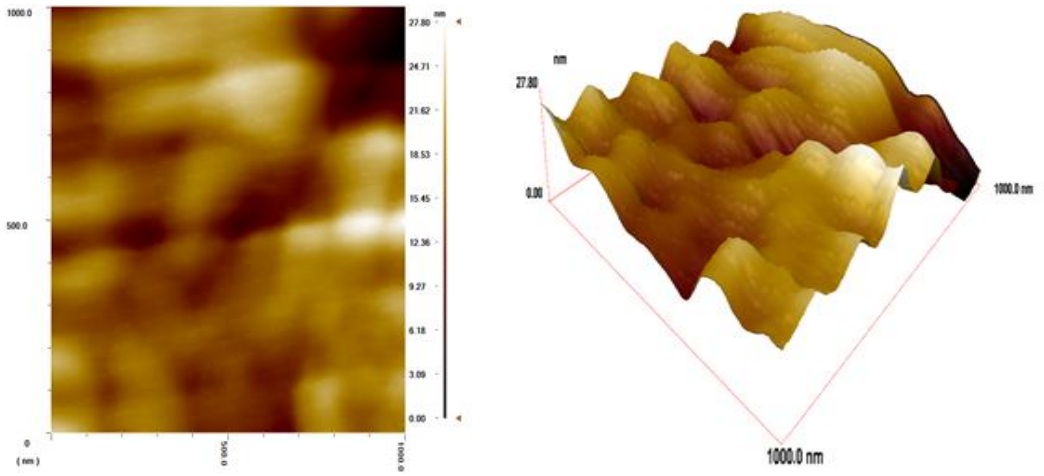
a) b)

Resim 7.48. DAB2 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



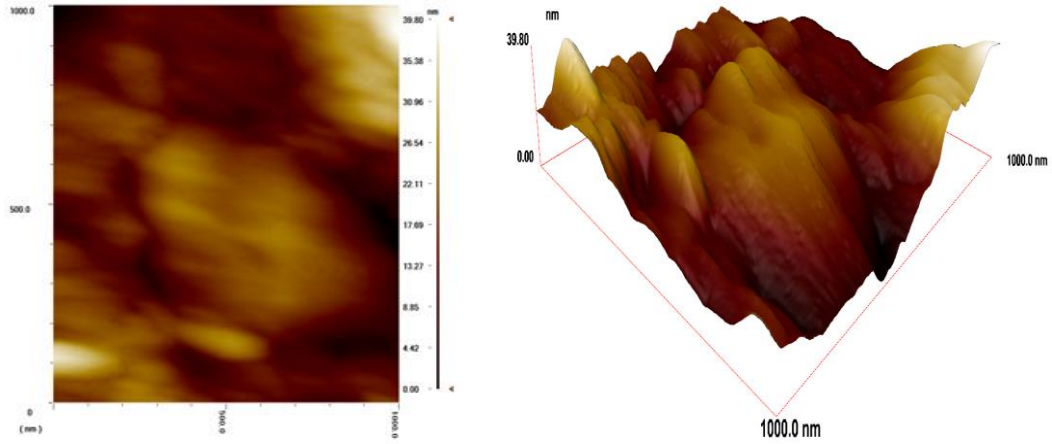
a) b)

Resim 7.49. DAB2 550 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



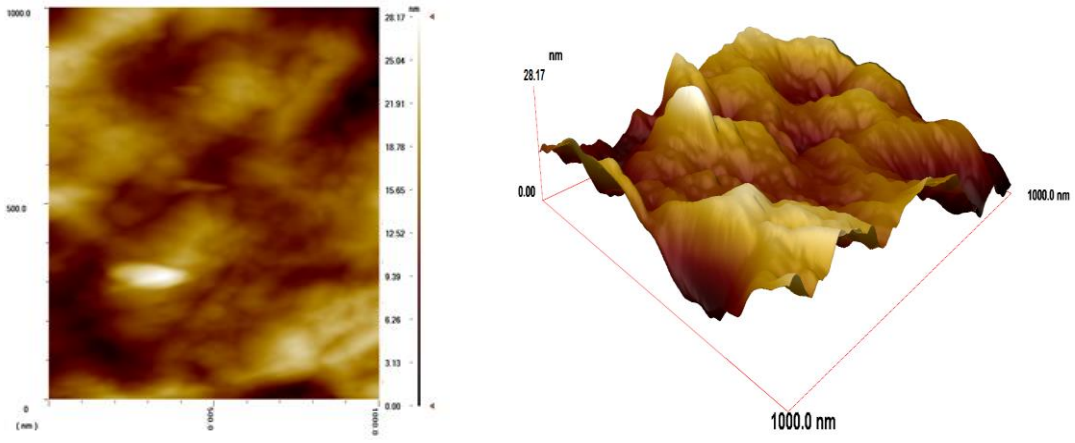
a) b)

Resim 7.50. DAB2 700 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



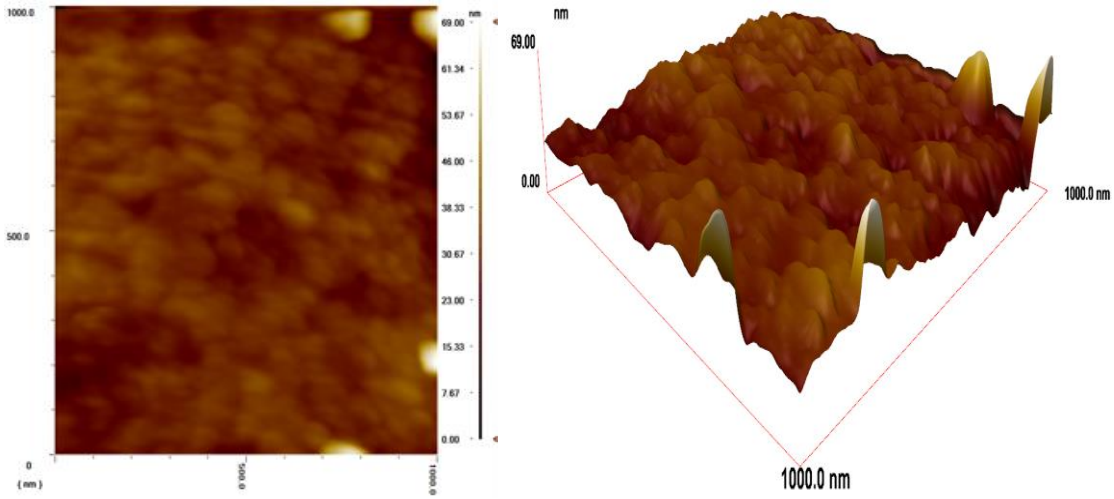
a) b)

Resim 7.51. DAB5 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



a) b)

Resim 7.52. DAB5 420 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D



a) b)

Resim 7.53. DAB5 700 Cr/NE numunesinin AFM görüntüleri a) 2D b) 3D

Hesaplanan R_a ve RMS değerlerini gösteren tablo Çizelge 7.20' de verilmiştir.

Çizelge 7.20. Cr/NE kaplanmış numunelerin pürüzlülük değerleri

Numune kodu	R_a nm	RMS nm
AMo7 420 Cr/NE	3,03	3,72
AMo7 550 Cr/NE	2,68	3,42
AMo7 700 Cr/NE	3,37	4,50
DAB2 420 Cr/NE	3,18	4,01
DAB2 550 Cr/NE	4,00	4,86
DAB2 700 Cr/NE	3,26	4,14
DAB5 420 Cr/NE	5,00	6,23
DAB5 550 Cr/NE	4,01	4,88
DAB5 700 Cr/NE	3,28	4,73

$1x1\mu m^2$ alanda yapılan yüzey morfolojisi çalışmaları neticesinde Cr/NE kaplamaları, görüntülerden de anlaşılacağı gibi oldukça homojen ve düzgün yüzeylere sahiptirler. Kaplamadaki pürüzlülüğe etki eden parametreler ana malzeme pürüzlülüğü ve banyodaki nano elmas parçacıkların konsantrasyonudur. Her bir malzeme grubu için yoğunluğun değişmesi ile ortalama yüzey pürüzlülük değeri Ra ve RMS çok az değişmiştir. Bu tez

çalışmasında, toz metal üzerine yapılan Cr/NE kaplamalarda, paslanmaz çelik üzerine uygulanan Cr/NE kaplamaya göre daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir [58].

7.3. Kaplanmamış ve Kaplanmış Toz Metal Numunelerin Sertlik Testi

Bu tez çalışmasında kaplanmamış numunelerin makro ve mikro sertlik testi yapılmıştır. Kaplanmış numunelerin mikro sertlik testi yapılmıştır.

7.3.1. Kaplanmamış numunelerin makro sertlik ölçümü

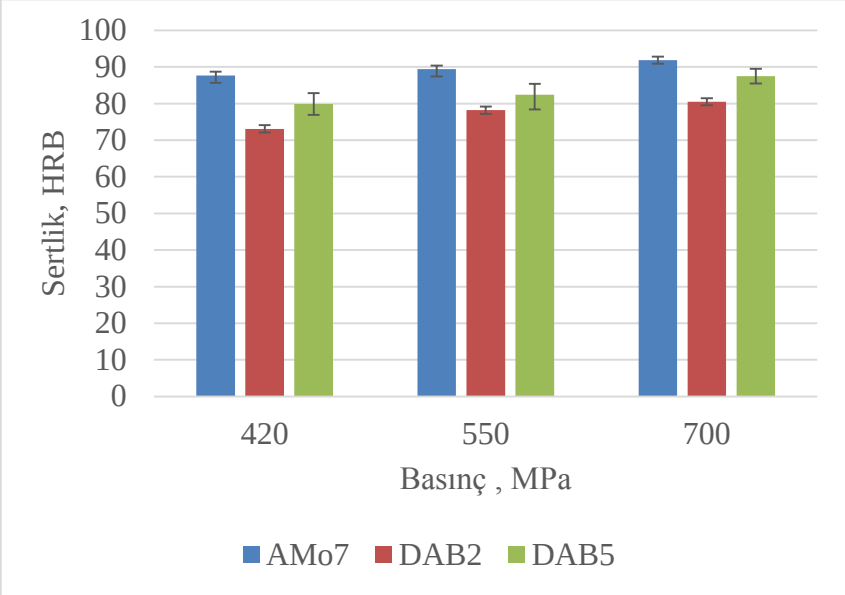
Toz metal numunelerin ortalama HRB makro sertlik sonuçları ve standart sapmaları Çizelge 7.21' de görülmektedir. 3 farklı basınçta sıkıştırılan numunelerin sertlik sonuçları grafik halinde Şekil 7.20' de görülmektedir.

Çizelge 7.21. Toz metal numunelerin makro sertlik değeri

Numune kodu	Sinterleme Sonrası Yoğunluk (g/ cm^3)	TM Numunenin Makro Sertlik Değeri (Ortalama) (HRB)	Standart Sapma(±)
AMo7 420	6,927	87,69	1,25
AMo7 550	7,004	89,40	0,89
AMo7 700	7,161	91,87	0,65
DAB2 420	7,164	73,10	0,62
DAB2 550	7,196	78,21	1,09
DAB2 700	7,220	80,50	1,03
DAB5 420	7,104	79,88	2,11
DAB5 550	7,108	82,40	2,37
DAB5 700	7,111	87,50	1,38

Her bir malzeme grubu için basınç arttıkça, sertlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek sertlik değerine 91,87 HRB değeri ile AMo7 700 numunesinde, en düşük sertlik değerine 73,10 HRB değeri ile DAB2 420 numunesinde ulaşılmıştır. Basıncın artması ile AMo7 ve DAB2 numunelerinin artan yoğunluk değerleri ile sertlik değerleri artmıştır. Bununla birlikte DAB5 numunesinde basınç arttıkça az miktarda yoğunluk değeri değişmiş ve sertlik değerinin arttığı gözlenmiştir. AMo7 numunelerinde yüksek sertliğe ulaşılmasının sebebi, metal tozunda C ve Mo oranının diğer numunelere göre daha yüksek

olması ile ilişkilendirilebilir. Mo'nin karbür oluşturucu bir element olması nedeniyle sertlik artmıştır.



Şekil 7.20.Toz metal numunelerin sertlik değerleri

Şekil 7.20'de görüldüğü gibi DAB5 numunelerinin sertlik değerinin DAB2 numunelerinin sertlik değerinden yüksek olmasını, C oranının daha fazla olması ile ilişkilendirebiliriz. Bütün toz metal numunelerinde MoC oluşumu mümkündür, XRD analizleri de bunu kanıtlanmıştır (Bkz. Şekil 7.4). Bakır elementinin sinterleme sırasında Fe-C alaşımı tarafından emilmesi ile taneler arasında bağın kuvvetlenmesi, malzemenin sertliğini artırmaktadır. Uygur, çalışmasında demir esaslı tozların içerisine karbon ve bakırın eklenmesinin malzemenin sertliğini artırdığını gözlemlemiştir [32]. Köksal ve Taştan, çalışmalarında nikel elementinin sertliği artırmada olumlu etkisi olduğunu bulmuşlardır [38]. Ni ve Cu elementi DAB2 ve DAB5 numunelerinde aynı oranda bulunmakta sertliğe ve boyutsal doğruluğa katkı sağlamaktadırlar. Numunelerdeki MnS' ün yoğunluk ve sertlik değerine ölçülebilir bir etkisi olmadığı fakat talaşlı imalatı kolaylaştırdığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [25].

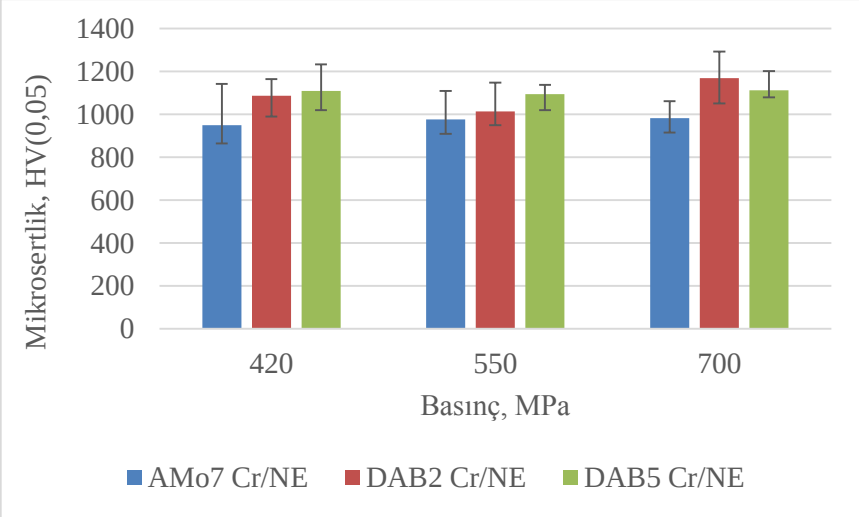
7.3.2. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin mikro sertlik testi

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin sertlik değerleri 10s süresince 50 g yük altında (HV 0,05) 10 farklı yerden ölçüm alınarak hesaplanmıştır.

Kaplanmış numunelerin Vickers mikro sertlik sonuçları Çizelge 7.22'de görülmektedir. Mikro sertlik sonuçları grafik halinde Şekil 7.21'de verilmiştir.

Çizelge 7.22. Cr/NE kaplanmış numunelerin yüzey mikro sertlik değerleri

Numune	Ölçüm numarası										Ort. HV 0,05
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
AMo7 420 Cr/NE	1050	921	934	910	957	914	877	1143	924	865	950
AMo7 550 Cr/NE	1110	994	951	910	924	958	1001	1000	967	941	976
AMo7 700 Cr/NE	1062	933	1045	941	915	1011	1003	961	962	996	983
DAB2 420 Cr/NE	1061	1165	990	1133	1034	1005	1197	1148	1074	1058	1087
DAB2 550 Cr/NE	1056	1073	1148	985	1000	1007	972	966	985	950	1014
DAB2 700 Cr/NE	1211	1078	1227	1114	1185	1293	1052	1178	1112	1240	1169
DAB5 420 Cr/NE	1030	1070	1140	1012	1118	1233	1171	1122	1180	1020	1109
DAB5 550 Cr/NE	1120	1118	1020	1132	1050	1110	1112	1030	1112	1138	1094
DAB5 700 Cr/NE	1089	1105	1031	1080	1114	1202	1150	1130	1100	1120	1112



Şekil 7.21. Kaplanmış numunelerin yüzeyden ölçülen mikro sertlik değerlerinin grafiği

Numunelerin kaplama yüzeyinden ölçülen mikro sertlik değerleri 950 HV ile 1169 HV arasındadır. En yüksek sertlik değeri 1169 HV ile DAB2 700 Cr/NE numunesinde bulunmuştur. En düşük mikro sertlik değeri 950 HV ile AMo7 420 Cr/NE numunesinde bulunmuştur. Kaplanmış numuneler ile kaplanmamış numunelerin sertlik değerleri karşılaştırıldığında, kaplamanın numunelerin sertlik değerini artırdığı gözlenmiştir. Literatürde C45 çeliğine uygulanan ve kaplama solüsyonundaki nano elmas oranı 25g/l olan, Cr/NE kaplamasındaki sertlik değeri, yaklaşık 965 $HV_{0,05}$ değerinde bulunmuştur [27]. Bu tez çalışmasında AMo7 numunelerine uygulanan kaplamanın sertliği literatürdeki değerle benzer bulunmuştur. DAB2 ve DAB5 numunelerine yapılan kaplamaların sertlik değerleri 1000 HV' nin üzerinde bir değerde bulunmuş, C45 çeliği üzerine uygulanan kaplamanın sertlik değerinin, 1,2 katı olduğu görülmüştür.

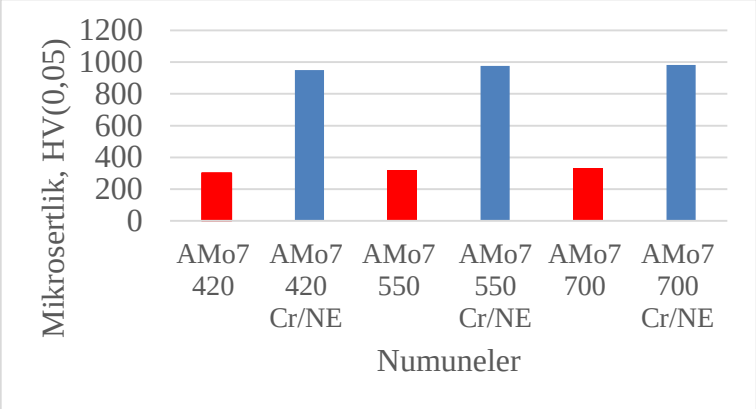
Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin mikro sertlik değerleri Çizelge 7.23'te verilmiştir.

Çizelge 7.23. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin mikro sertlik değerleri

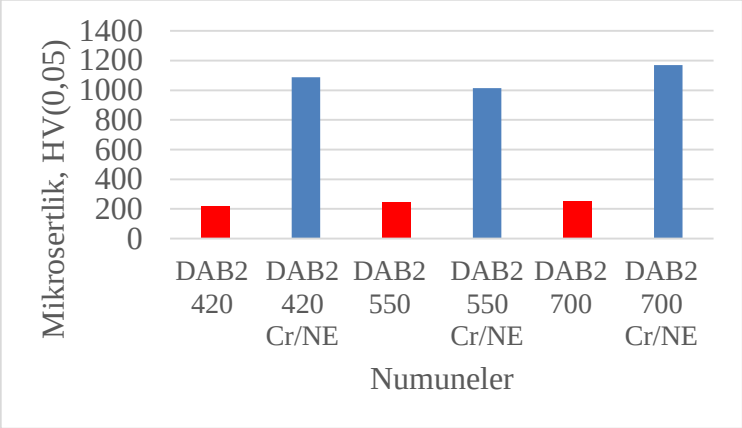
Kaplanmamış Numune Kodu	Kaplanmamış Numunenin Mikrosertliği HV (0,05)	Kaplanmamış Numunenin Yüzey G.O.(%)	Kaplanmış Numune Kodu	Kaplama Mikrosertliği Ort. HV (0,05)	Kaplama Kalınlığı (hesaplanan) (μm)
AMo7 420	300	13,62	AMo7 420 Cr/NE	950	26,2
AMo7 550	320	10,95	AMo7 550 Cr/NE	976	28,1
AMo7 700	330	9,74	AMo7 700 Cr/NE	983	25,6
DAB2 420	221	10,17	DAB2 420 Cr/NE	1087	34,7
DAB2 550	245	9,78	DAB2 550 Cr/NE	1014	35,8
DAB2 700	250	9,36	DAB2 700 Cr/NE	1169	32,6
DAB5 420	280	10,74	DAB5 420 Cr/NE	1109	39,1
DAB5 550	290	10,44	DAB5 550 Cr/NE	1094	35,6
DAB5 700	300	10,29	DAB5 700 Cr/NE	1112	36,3

Kaplanmamış numunelerin mikro sertlik değeri 221 ile 330 HV sertlik değerinde ölçülmüştür. Kaplanmamış AMo7 numunelerinin mikro sertlik değeri en yüksek çıkmıştır. Kaplamadan sonra mikro sertlik değeri en yüksek 4,9 kat, en düşük 3 kat artmıştır.

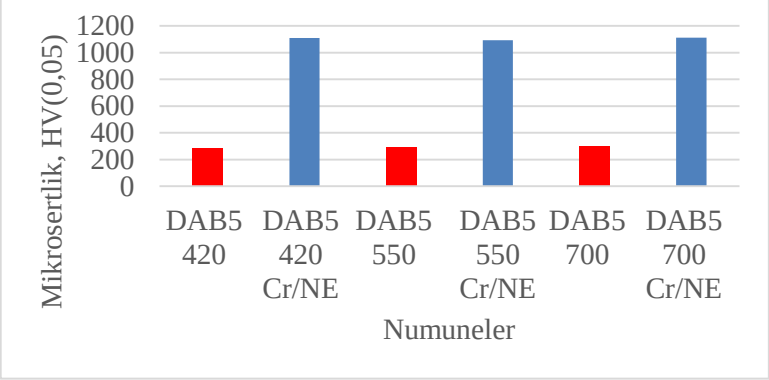
Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerinin mikro sertlik değerleri grafik halinde Şekil 7.22, 7.23 ve 7.24'te görülmektedir.



Şekil 7.22. Kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin mikro sertlik grafiği



Şekil 7.23. Kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin mikro sertlik grafiği

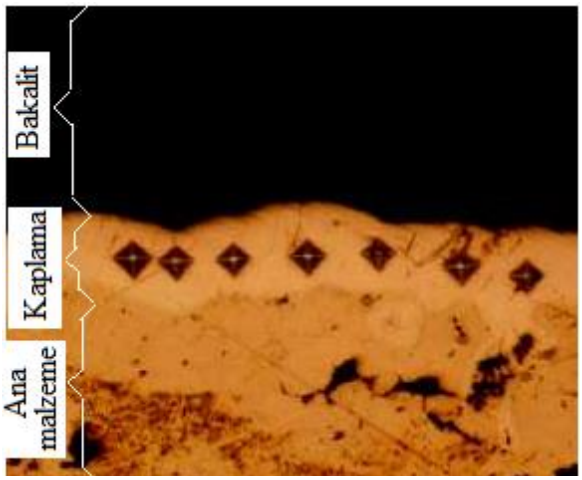


Şekil 7.24. Kaplanmamış ve kaplanmış DAB5 numunelerinin mikro sertlik grafiği

Nano elmas takviyesi ile yapılan kompozit kaplamanın, dispersiyon sertleştirmesi ile sertliği artmıştır. Bu nedenle krom kaplamalardan daha serttir. Tane boyutu ve sertlik arasındaki ilişki Hall-Petch bağıntısında (Bkz. Eş. 6.12) ifade edildiği gibi tane boyutunun küçülmesi ile sertlik artmaktadır. Nano elmas tane sınırlarında dislokasyon hareketlerini engelleyici bariyer etkisi oluşturarak, dislokasyonların tane sınırlarında yığılmasına ve sonuç olarak kaplamanın sertliğinin artışına neden olmaktadır [44, 56]. Orowan mekanizması nano parçacıklar arasındaki dislokasyonun engellenmesini açık bir şekilde göstermektedir (Bkz. Şekil 6.2).

Kaplama sertliğini 1) banyo bileşimi, 2) kaplama kalınlığı, 3) kaplamadaki çatlak oranı, 4) sıcaklık ve akım yoğunluğu, 5) banyo içerisindeki ikinci fazın tane boyutu ve miktarı, 6) kaplamanın morfolojisi etkilemektedir. Bu tez çalışmasında banyo bileşimi, sıcaklık ve akım yoğunluğu, banyo içerisindeki ikinci fazın tane boyutu ve miktarı sabit tutulmuştur. Bu nedenle numunelerdeki sertliğin değişmesi kaplama kalınlığına, kaplamadaki çatlak oranına ve kaplamanın morfolojisine bağlıdır. Kaplama kalınlığını belirleyen ana parametreler akım yoğunluğu ve kaplama süresidir. Bu tez çalışmasında akım yoğunluğu ve kaplama süresi sabit tutulmuştur. Kaplanmış AMo7 numunelerinin kaplama kalınlıkları yaklaşık 21µm değerinde ölçülmüş, kaplanmış DAB2 ve DAB5 numunelerinin kaplama kalınlıkları 10-12 µm artış göstererek yaklaşık 30-33 µm değerlerinde ölçülmüştür. Buna göre kaplama kalınlığı gözeneklilik oranı ve ana malzeme kompozisyonuyla değişkenlik göstermektedir. AMo7 ile DAB2 ve DAB5 numuneleri arasındaki sertlik farkının kaplama kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca kaplamasız AMo7 numunelerinin büyük ve düzensiz gözenekli yapısı, bu gözeneklerin bazılarında kaplamanın daha ince oluşamasına neden olmuştur, bu nedenle kaplamanın sertliğindeki düşme AMo7'nin yapısı ile ilişkilendirilebilir. Kaplama yapılan her numune grubunda 700 MPa ile sıkıştırılmış ve kaplanmış numunelerin sertlik değerlerinin en yüksek olduğu bulunmuştur. Bu değer ana malzemedeki gözenek hacminin basıncın etkisi ile azalması ve küçük boyuttaki gözeneklerin daha iyi kaplanabilmesi ile ilişkilendirilebilir.

Kaplanmış numunelerin kesitlerinden Resim 7.54'te görüldüğü gibi (kaplamanın tam ortasından) ölçülen sertlik değerleri her numune için 7 ayrı noktadan ölçülmüş ve Çizelge 7.24'te verilmiştir.

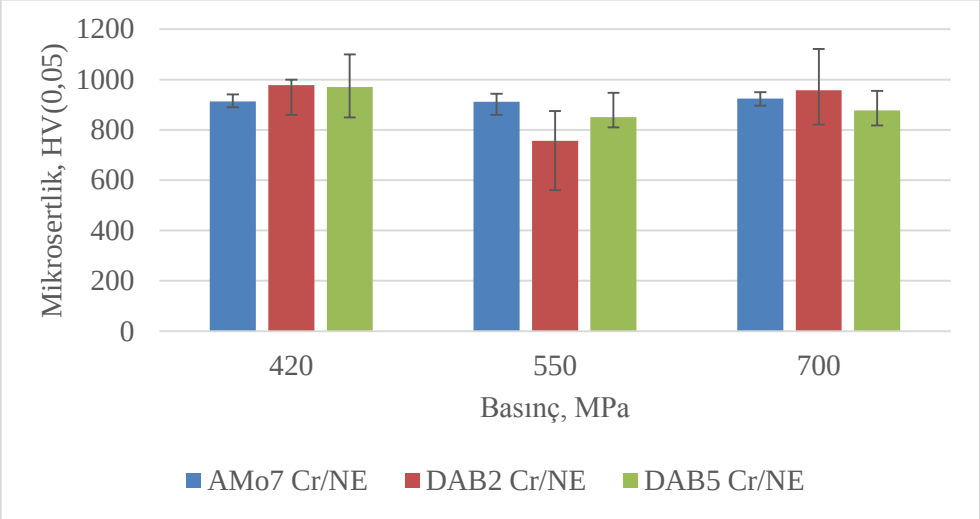


Resim 7.54. DAB2 700 Cr/NE numunesinin mikro sertlik ölçümü sonrası 400X büyütme optik mikroskop görüntüsü

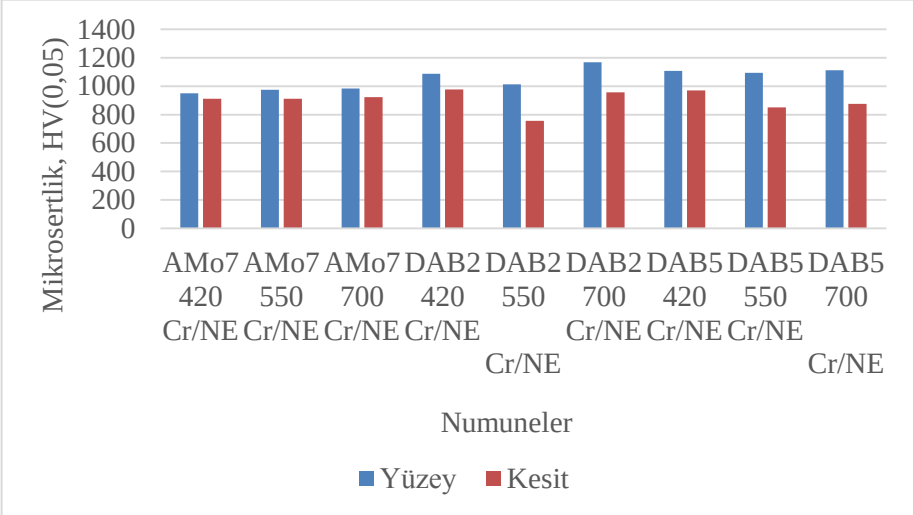
Çizelge 7.24. Cr/NE kaplanmış numunelerin kesitlerinden ölçülen mikro sertlik değerleri

Numune Kodu	Ölçüm numarası							Ort. HV 0,05
	1	2	3	4	5	6	7	
AMo7 420 Cr/NE	941	906	917	925	900	890	910	913
AMo7 550 Cr/NE	940	943	913	920	860	880	930	912
AMo7 700 Cr/NE	896	920	950	900	935	945	920	924
DAB2 420 Cr/NE	950	963	995	990	860	1000	890	978
DAB2 550 Cr/NE	796	721	766	875	671	661	802	756
DAB2 700 Cr/NE	1125	921	1031	833	990	974	822	957
DAB5 420 Cr/NE	1100	1020	950	940	850	985	945	970
DAB5 550 Cr/NE	863	947	771	833	786	810	946	851
DAB5 700 Cr/NE	918	901	927	790	819	830	955	877

Şekil 7.25'te kesitte ölçülen sertlik değerlerinin grafiği görülmektedir. Şekil 7.26'da kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitten ölçülen mikro sertlik değerinin karşılaştırıldığı grafik verilmiştir.



Şekil 7.25. Kaplanmış numunelerin kesitten ölçülen mikro sertlik değerlerinin grafiği



Şekil 7.26. Kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitten ölçülen mikro sertlik değerinin grafiği

Kaplanmış numunelerin kesitlerinden ölçülen değerler 756 HV ile 978 HV arasında bulunmuştur. Numunenin kesitinde ölçülen sertlik değerlerinin yüzeyde ölçülen sertlik değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. AMo7 Cr/NE numunelerinin sertlik değerleri kesit ve yüzeyde daha az farklılık göstermiştir. Sertlik farklılığı kaplama kalınlığı ile

ilişkilendirilirse, kaplama kalınlığı ince olan AMo7 Cr/NE numunelerinin sertlik değeri yüzey ve kesit arasında daha az farklılık göstermiştir. Kaplama kalınlığı fazla olan DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerinin sertlik değeri yüzey ve kesit arasında daha fazla farklılık göstermiştir. Yüzey ve kesit sertlik farkı en çok DAB2 550 Cr/NE numunesinde görülmüş, sertlik değeri yüzeyde 1014 HV iken kesitte 756 HV olmuştur.

7.4. Kaplanmamış ve Kaplanmış Toz Metal Numunelerin 0,1 mol NaCl Çözeltisinde Korozyon Testi

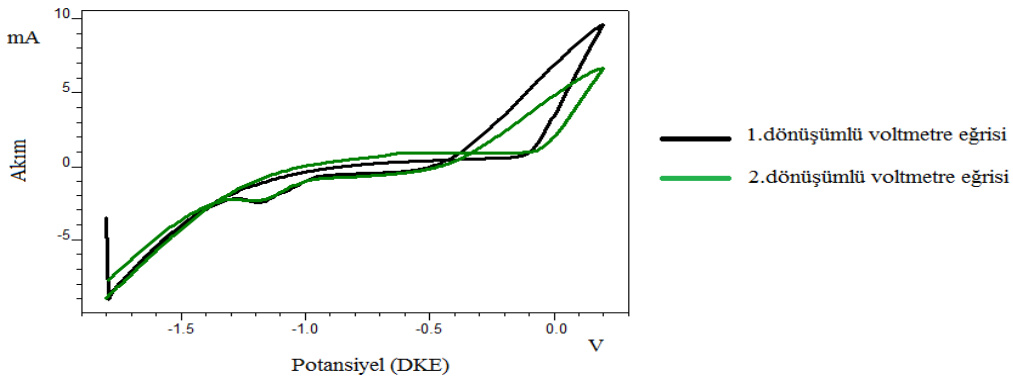
Kaplanmamış numunelerin ve nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin korozyon testi, 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile yapılmıştır.

7.4.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

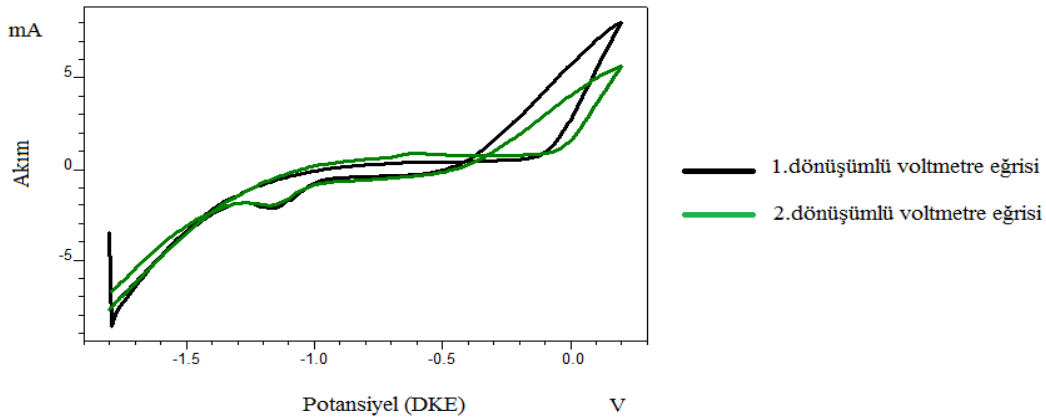
0,1 mol NaCl çözeltisindeki dönüşümlü polarizasyon ölçümleri her numune için ayrı ayrı çalışılmış, oda sıcaklığında dönüşümlü polarizasyon eğrileri incelenmiş, numunelerin pasifleşme durumu, çukurcuk korozyonu oluşturma ve koruma potansiyeli incelenmiştir.

Kaplanmamış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

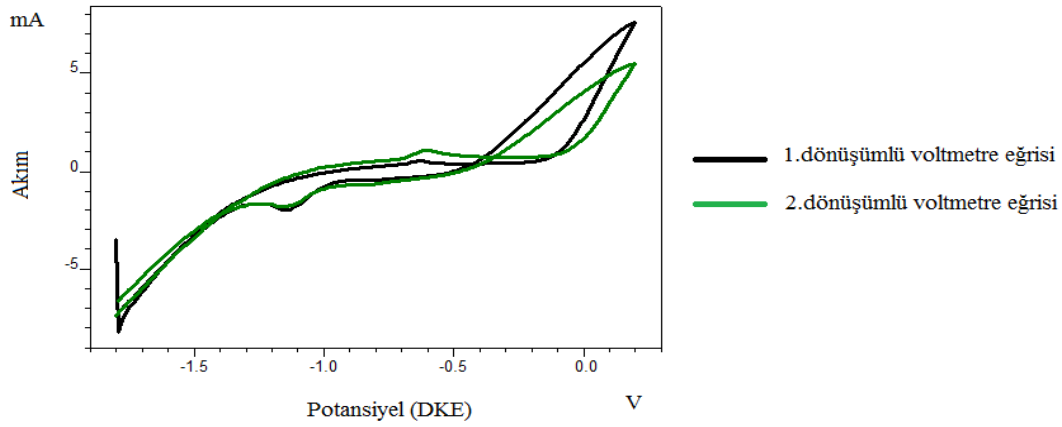
AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 toz metal numunelerinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 7.27, Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'da görülmektedir.



Şekil 7.27. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



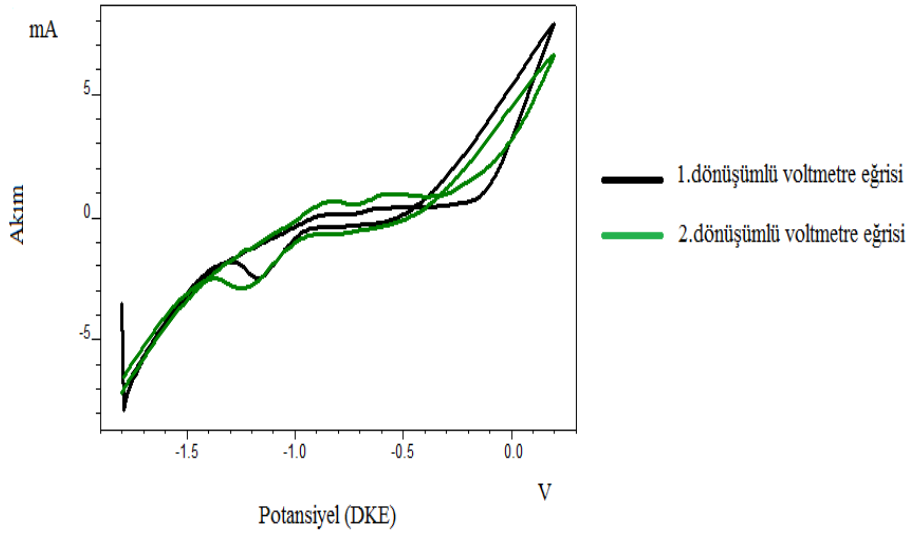
Şekil 7.28. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 550 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



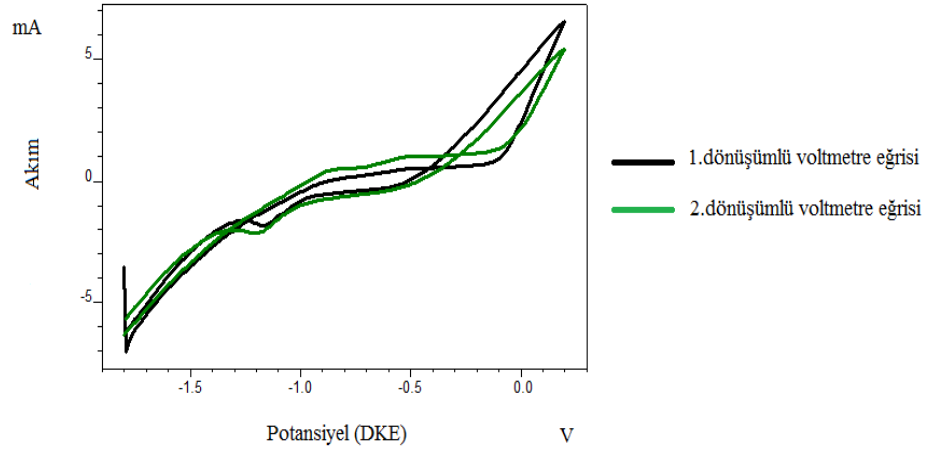
Şekil 7.29. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 700 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

AMo7 numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerine göre, basınç farklılıklarının etkisi çukurcuk koruma potansiyel değerleri benzer çıkmıştır. Çukurcuk potansiyelinin (transpasifleşme potansiyeli) AMo7 numunesinde, basıncın artması ile azaldığı gözlenmiştir. Optik mikroskop görüntülerinde (Bkz. Resim 7.1) görülen büyük ve düzensiz gözeneklerin küçülmesi, çukurcuk korozyona eğilimin azalmasına neden olarak gösterilebilir. Şekil 28 ve Şekil 29'daki numunelerin (550 ve 700 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen) akım piklerindeki azalma, basıncın artması ile korozyonun az miktarda olsa değiştiğini kanıtlamıştır.

Kaplanmamış DAB2 420 ve DAB5 420 numunelerinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 7.30 ve 7.31'de görülmektedir.



Şekil 7.30. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



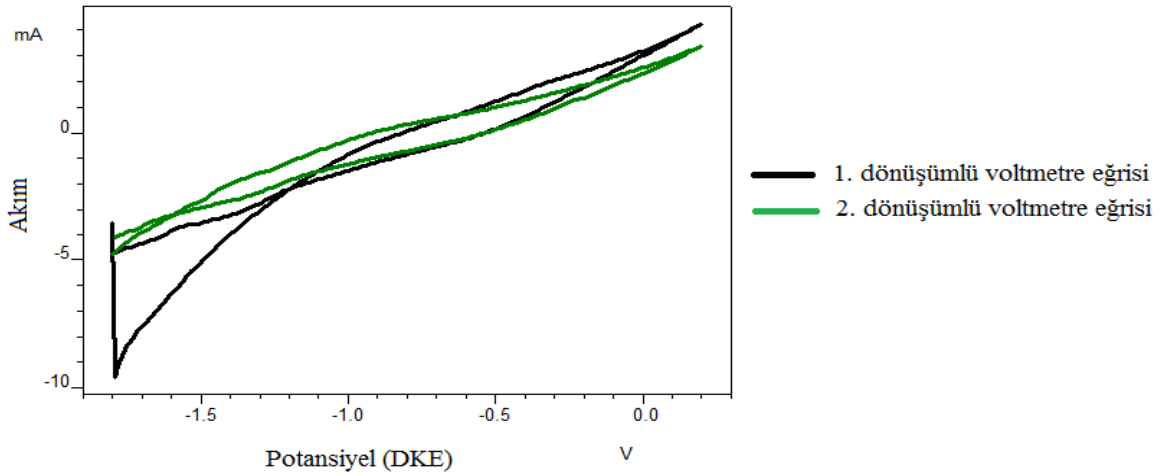
Şekil 7.31. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Numunelerin Dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden alınan değerlere göre, kompozisyon farklılıklarının etkisi ile pasifleşme aralığı değerlerinin az oranda değiştiği görülmüştür. Farklı kompozisyondaki numunelerin aynı basınçtaki dönüşümlü polarizasyon eğri değerlerinde önemli derecede bir değişiklik gözlenmemiştir. Numunelerde çukurcuk korozyonu oluşumu görülmektedir. DAB2 ve DAB5 numunelerinde optik mikroskop ve

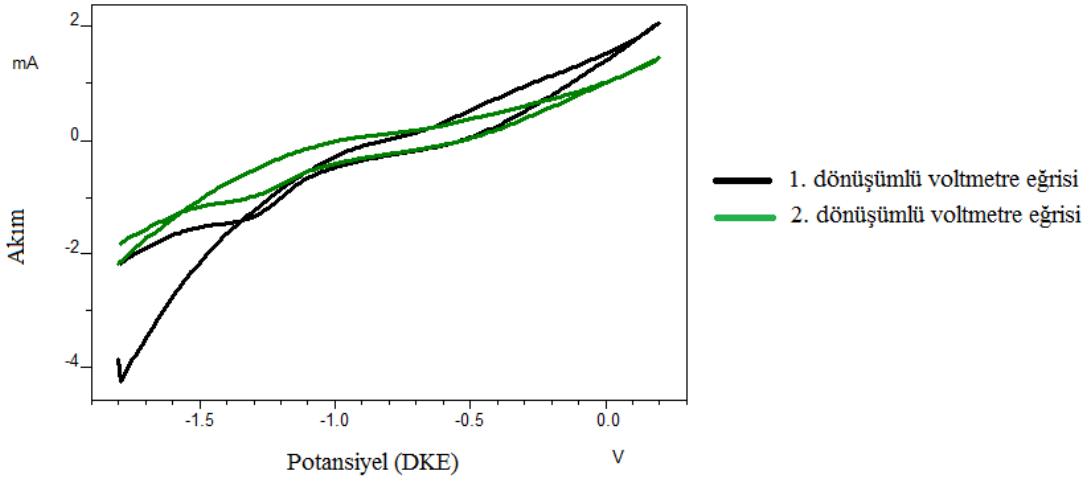
SEM'de görülen küçük ve homojen gözenekler çukurcuk potansiyelini AMo7 numunesine göre artırmış, çukurcuk korozyonuna karşı direnç oluşturmuştur.

Kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

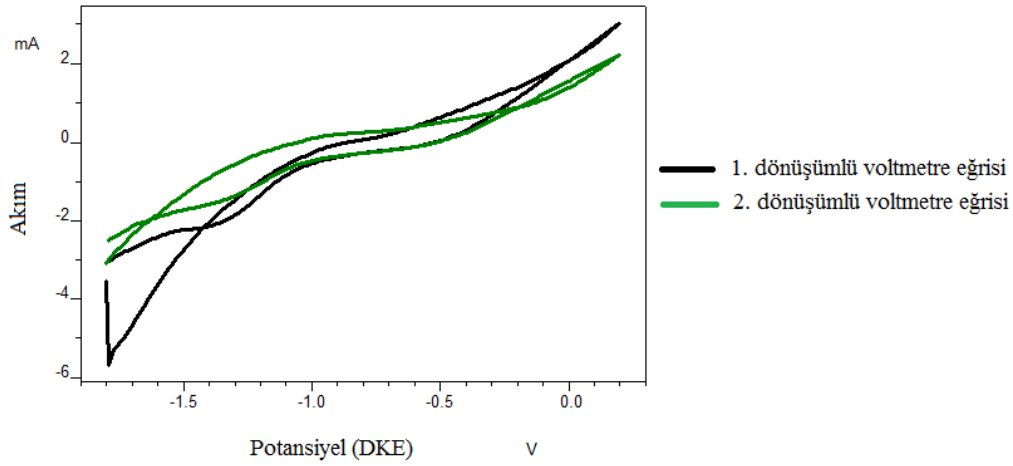
AMo7 Cr/NE, DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerinin, dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 7.32 ile Şekil 7.40 arasında verilmiştir.



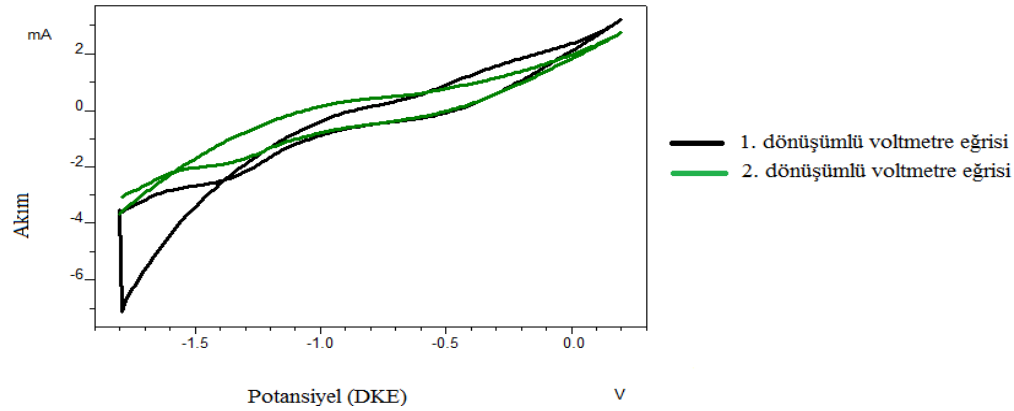
Şekil 7.32. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



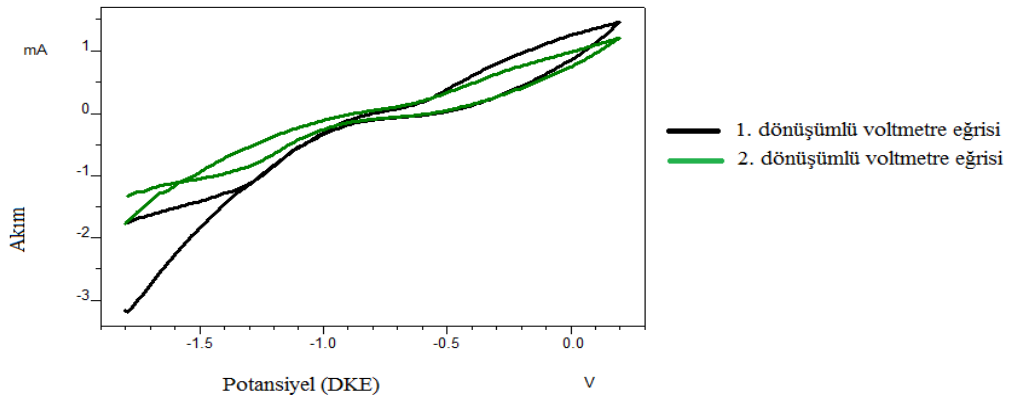
Şekil 7.33. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



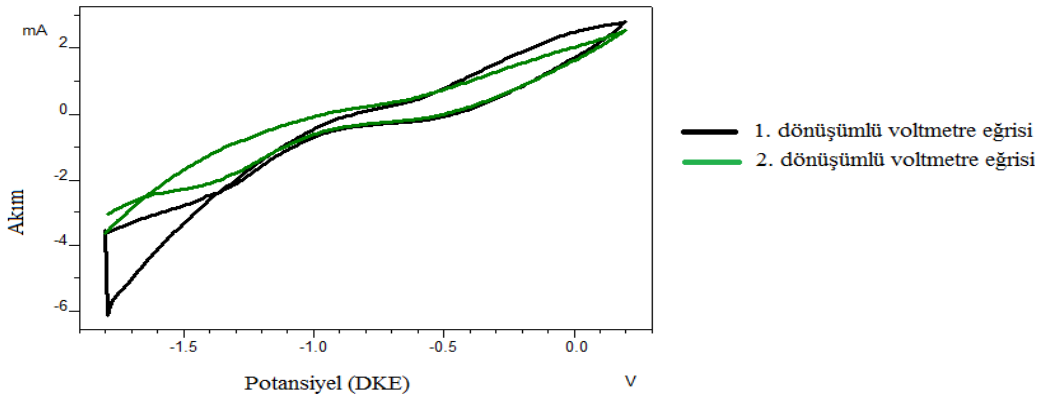
Şekil 7.34. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



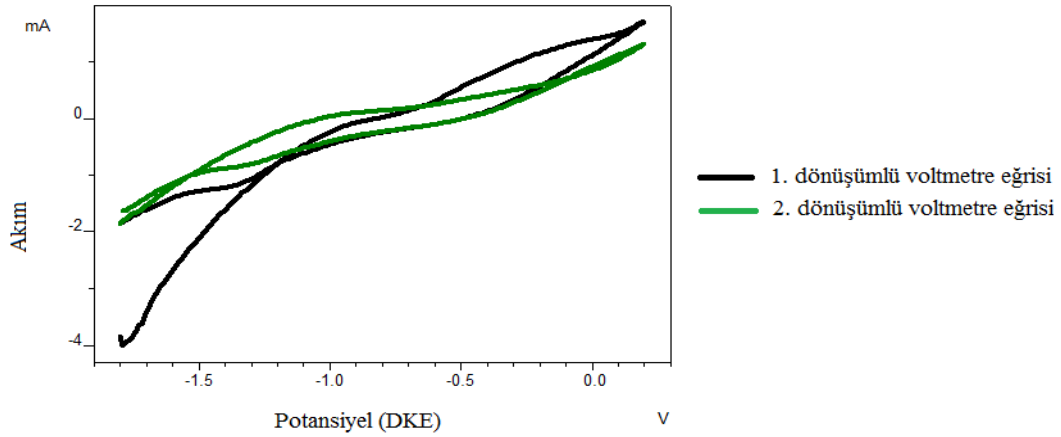
Şekil 7.35. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



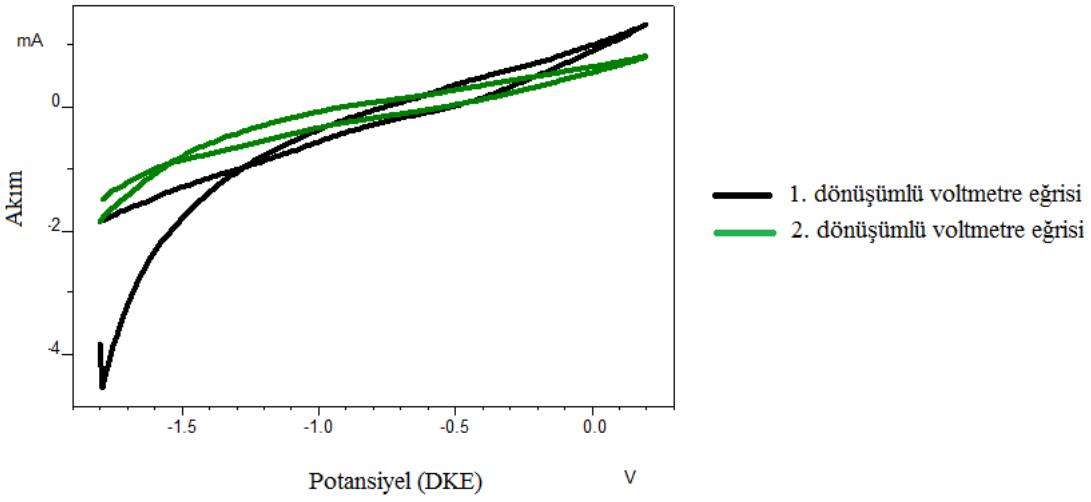
Şekil 7.36. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



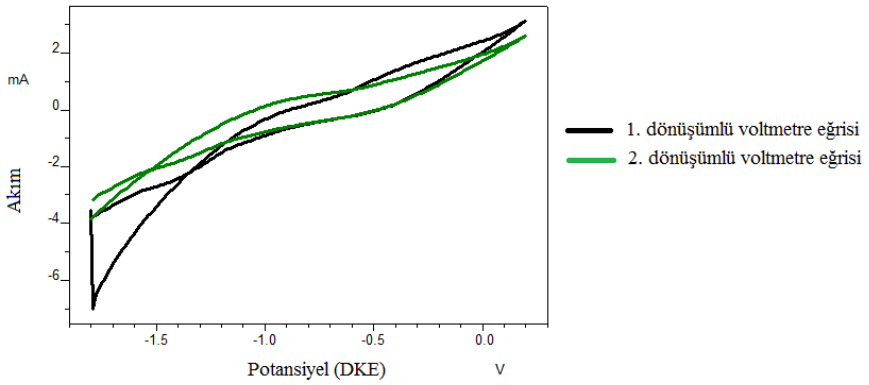
Şekil 7.37. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



Şekil 7.38. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



Şekil 7.39. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

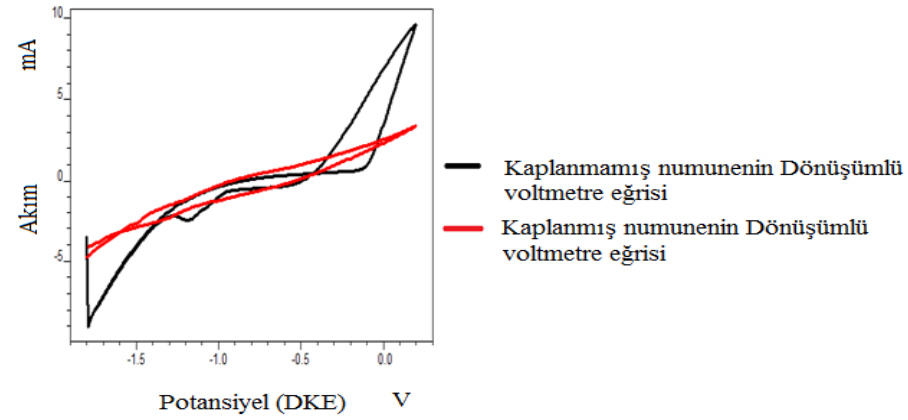


Şekil 7.40. 0,1mol NaCl çözeltisinde DAB5 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden, kaplamaların pik akım değeri ve çukurcuk koruma potansiyel değerleri benzer olduğu anlaşılmıştır. Numunelerde çukurcuk korozyonunu oluşmamış kaplama etkin bir kaplama olmuştur.

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırmasını gösteren grafik Şekil 7.41'de sunulmuştur.



Şekil 7.41. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrileri

Karşılaştırmaya örnek olarak AMo7 420 numunesinin kaplamasız ve kaplamalı dönüşümlü polarizasyon eğrileri tercih edilmiştir. Kaplanmış numunenin kaplanmamış numuneye göre

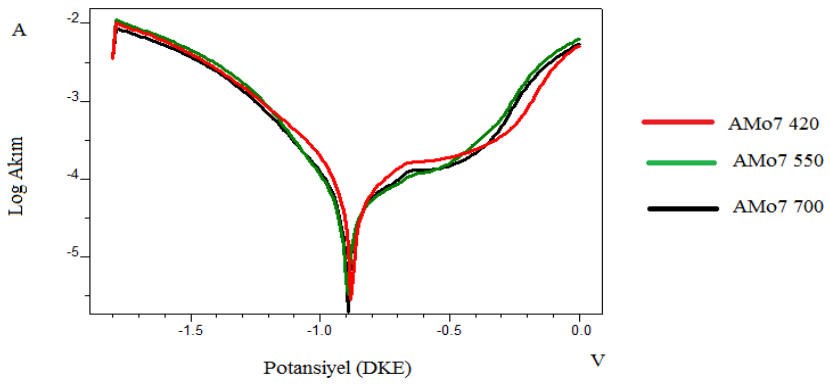
pik akım değeri azalmıştır ve bu korozyon direncinin arttığının göstergesidir. Kaplanmamış metalde çukurcuk korozyonu oluşurken kaplanmış metalde oluşmamıştır. Kaplanmış numunenin dönüşümlü polarizasyon eğrisinde ani akım artışı görülmemesi yerel korozyona karşı korunduğunun bir göstergesidir. Kaplama ana metalden daha soy bir metaldir ve bariyer oluşturarak korozyona karşı malzemeyi korumaktadır. Literatürde nano parçacıkların korozyondan korumak için matris içerisinde kusurların başlangıç ve gelişiminde fiziksel bir bariyer oluşturduğu, bununla birlikte nano parçacıkların bölgesel korozyonu engelleyerek, korozyonun homojen ilerlemesine neden olduğu da belirtilmiştir [15]. Bu tez çalışmasında kaplanmamış numunelerde çukurcuk korozyonu oluşumu görülürken, kaplama yapıldıktan sonra çukurcuk korozyonunun oluşmaması literatürdeki bu yorumun kanıtı olarak gösterilebilir.

7.4.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

Tafel ekstrapolasyonu ölçümü 0,1 mol NaCl çözeltisinde yapılmış ve korozyon potansiyeli (Ekor, V), korozyon akım yoğunluğu (Ikor/cm^2, A/ cm^2), potansiyel direnci R_p(Ohm), Tafel sabitleri (β_a, β_k) ve korozyon hızı (r_{kor}, mm/yıl) değerleri hesaplanmıştır.

Kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

AMo7 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.42'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.25'te ve basınç farklılığının korozyon direncine etkisi Çizelge 7.26'da verilmiştir.



Şekil 7.42. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.25. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

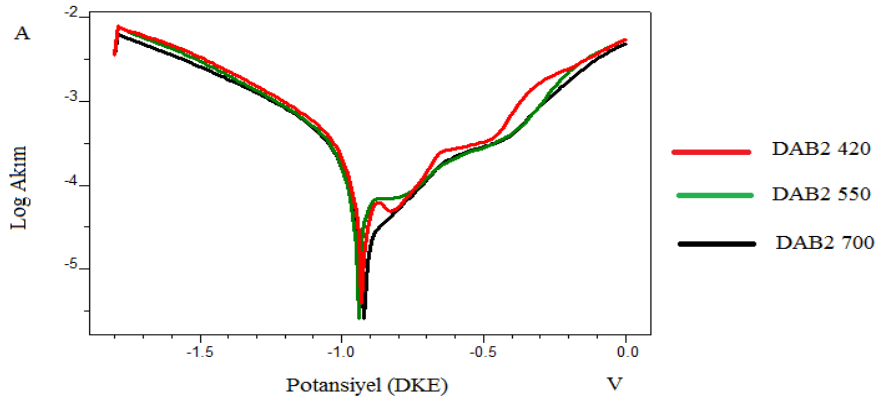
Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
AMo7 420	-0,887	1214	0,278	0,134	1,029	6,927
AMo7 550	-0,887	1794	0,175	0,140	0,616	7,004
AMo7 700	-0,899	1600	0,197	0,100	0,564	7,161

Çizelge 7.26. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	Numunelerin Basınç Etkinliği (%)
AMo7 420/AMo7 550	1,029 / 0,616	40,1
AMo7 420/AMo7 700	1,029 / 0,564	45,2
AMo7 550/AMo7 700	0,616 /0,564	8,4

AMo7 kaplanmamış numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrilerine göre en yüksek korozyon hızı 1,029 mm/yıl değeri ile AMo7 420 numunesine aittir. En düşük korozyon hızı 0,564 mm/yıl değeri ile AMo7 700 numunesine aittir. Numunelerin korozyon direnci arasında önemli bir fark yoktur, sadece AMo7 420 numunesinin korozyon direnci biraz düşüktür. Basınç etkinliği en yüksek % 45,2 değerinde bulunmuştur. Genellikle endüstride kullanılan dayanıklı malzemelerin korozyon hızları 0,02 ile 5mm/yıl arasındadır (Bkz. Çizelge 4.1). AMo7 numunelerinin korozyon hızı 0,5 ile 1 mm/yıl arasında olduğu bağıl korozyon direnci sınıfı ortadır.

DAB2 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.43'te görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.27'de ve basınç farklılığının korozyon direncine etkisi Çizelge 7.28'de verilmiştir.



Şekil 7.43. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numuneleri polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.27. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
DAB2 420	-0,933	789	0,266	0,086	1,370	7,164
DAB2 550	-0,941	813,7	0,188	0,090	1,249	7,196
DAB2 700	-0,906	1596	0,320	0,116	0,810	7,220

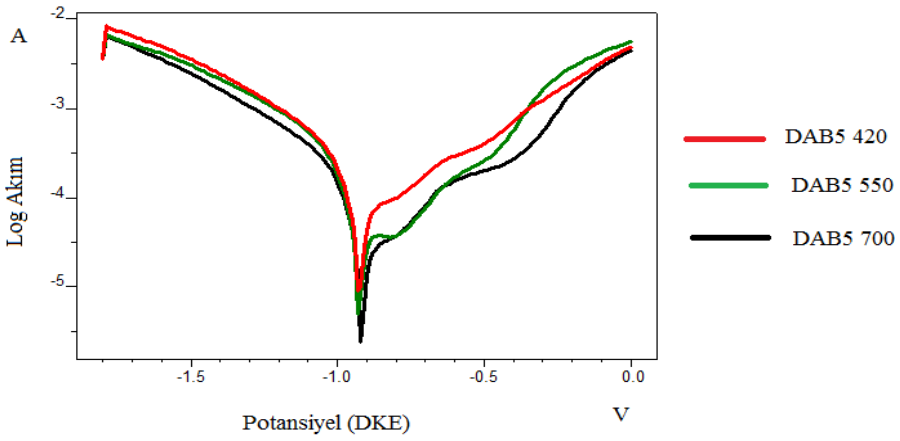
Çizelge 7.28. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	Numuneler Arasındaki Basınç Etkinliği (%)
DAB2 420/DAB2 550	1,370 / 1,249	8,8
DAB2 420/DAB2 700	1,370 / 0,810	40,9
DAB2 550/ DAB2 700	1,249 / 0,810	35,2

DAB2 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrilerine göre pasifleşebilen bir yapıda oldukları dönüşümlü polarizasyon eğrilerinde gözlenmiştir. En yüksek korozyon hızı 1,37 mm/yıl değeri ile DAB2 420 numunesine aittir. En düşük korozyon hızı 0,81 mm/yıl değeri ile DAB2 700 numunesine aittir. Basınç etkinliği en yüksek % 40,9 değerinde bulunmuştur. DAB2 420 ve DAB2 550 numunelerinin korozyon hızı değerleri 1 ile 5 mm/yıl arasında olduğu için bağıl korozyon direnci zayıf sınıftır (Bkz. Çizelge 4.1). DAB2

700 korozyon hızı değerleri 0,5 ile 1 mm/yıl arasında olduğu için numunelerinin bağıl korozyon direnci sınıfı ortadır.

DAB5 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.44'te görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.29'da ve basınç farklılığının korozyon direncine etkisi Çizelge 7.30'da verilmiştir.



Şekil 7.44. 0,1mol NaCl çözeltisinde DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.29. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
DAB5 420	-0,933	700	0,219	0,085	1,672	7,104
DAB5 550	-0,911	1325	0,380	0,111	1,057	7,108
DAB5 700	-0,912	1716	0,363	0,104	0,744	7,111

Çizelge 7.30. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi

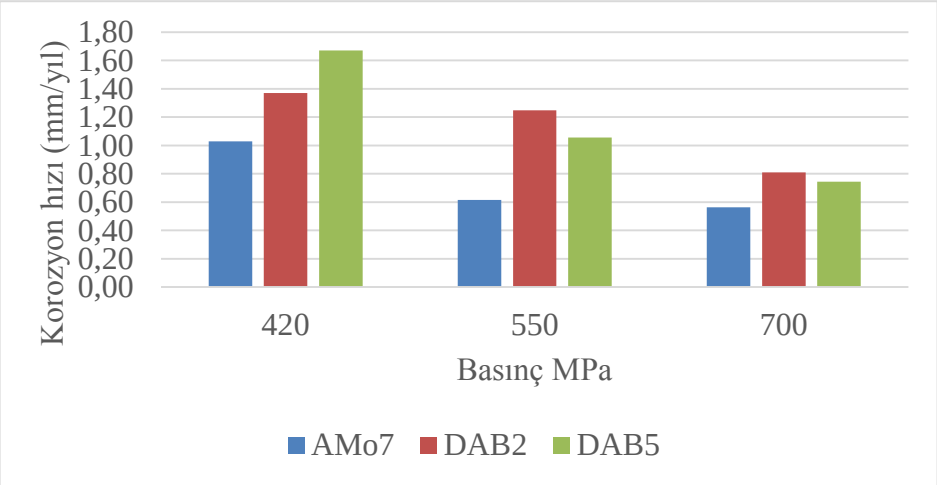
Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	Numuneler Arasındaki Basınç Etkinliği (%)
DAB5 420 / DAB5 550	1,672 /1,057	36,5
DAB5 420 / DAB5 700	1,672 /0,744	55,7
DAB5 550 / DAB5 700	1,057 / 0,744	30,2

DAB5 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrilerine göre pasifleşebilen bir yapıda oldukları dönüşümlü polarizasyon eğrilerinde de görülmüştür. En yüksek korozyon hızı 1,672 mm/yıl değeri ile DAB5 420 numunesine aittir. En düşük korozyon hızı 0,744 mm/yıl değeri ile DAB5 700 numunesine aittir. Numuneler arasındaki en yüksek basınç etkinliği % 55,7 değerinde bulunmuştur. DAB5 420 ve DAB5 550 numunelerinin korozyon hızı 1 ile 5 mm/yıl arasında olduğu için bağıl korozyon direnci zayıf sınıftır (Bkz. Çizelge 4.1). DAB5 700 numunelerinin korozyon hızı değerleri 0,5 ile 1 mm/yıl arasında olduğu için bağıl korozyon direnci orta sınıftır.

0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış toz metal numunelere ait korozyon hızı değerlerini gösteren tablo Çizelge 7.31' de ve grafiği Şekil 7.45'te görülmektedir.

Çizelge 7.31. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon test sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)
AMo7 420	-0,887	1214	0,278	0,134	1,029
DAB2 420	-0,933	789	0,266	0,086	1,370
DAB5 420	-0,933	700	0,219	0,085	1,672
AMo7 550	-0,887	1794	0,175	0,140	0,616
DAB2 550	-0,941	813,7	0,188	0,090	1,249
DAB5 550	-0,911	1325	0,380	0,111	1,057
AMo7 700	-0,899	1600	0,197	0,100	0,564
DAB2 700	-0,906	1596	0,320	0,116	0,810
DAB5 700	-0,912	1716	0,363	0,104	0,744



Şekil 7.45. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon hızları

0,1 mol NaCl çözeltisinde korozyon direnci en yüksek numune AMo7 700 numunesi, en düşük numune DAB5 420 numunesi olmuştur. AMo7, DAB2 ve DAB5 numunelerinin basıncın artmasının etkisiyle korozyon direncinde az oranda da olsa iyileşme olmuştur. Toz malzemeye uygulanan basıncın artması ile yüzeydeki açık gözeneklilik oranı düşmüş, korozyon direncinde artış gerçekleşmiştir. Numuneler anodik dalda pasif bölgeye sahiptir, yani bütün numuneler pasifleşebilmektedir. Pasifleşebilen yapı dönüşümlü polarizasyon eğrisinde de görülmektedir.

Metal yüzeyinde birbirine çok yakın bölgeler arasında farklılaşmalar korozyonun yerelleşmesini sağlayan başlıca nedenlerdir [41]. Özellikle toz metal numunelerde gözenekler yüksek enerjili alanlar olmaları nedeniyle, korozyon reaksiyonunu başlatıcı etki göstermektedirler. Korozyona sebep olan akışkanlarda, gözenekler içindeki tercihli çökelme, zamana bağlı olarak korozyon ürünlerinin birikmesine neden olurlar. Gözenek içinde kalan akışkan kimyasal bileşimi değiştirdiğinden korozyonu hızlandırmaktadır. Toz metal malzemelerinde yüksek yoğunluklarda gözenekler kapalıdır ve zararlı değildir. Düşük yoğunluklarda gözenekler çok açıktır ve daha iyi dolaşım sağladığından derişim polarizasyonu daha az problem oluşturur, ancak yüksek yüzey alanı korozyon hızını artırır [18]. Bu tez çalışmasında belirtilen nedenlerle düşük yoğunluğa sahip numunelerde, korozyon hızının yüksek, yüksek yoğunluğa sahip numunelerin korozyon hızının düşük olduğu görülmüştür.

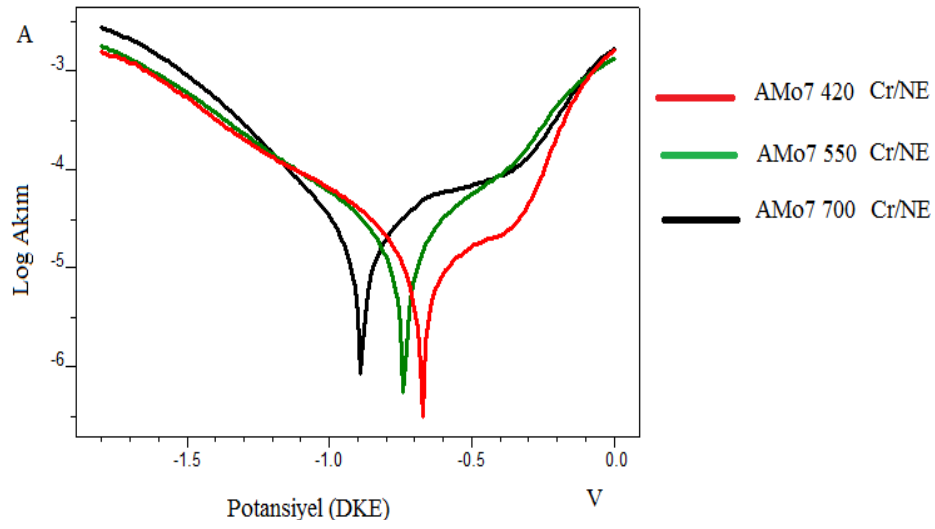
Basıncın etkisiyle korozyon direncinde iyileşme görüldüğü gibi alaşım elementleri sayesinde de korozyon direncinde iyileşme olmaktadır. Literatürde, Cu, Mo ve Ti gibi alaşım elementlerinin malzemeye eklenmesinin, korozyon direncini artırdığı bulunmuştur. Buna göre birleşen Cu parçacıkları tane sınırlarına gömülür ve korozyon direncini artırır. Mikro yapıda homojen dağılan Mo parçacıkları karbür oluşumunu sağlar. Sinterleme sırasında oluşan karbür, korozyon direncini artırmaktadır. Mo alaşım çeliklerinde oluşan MoC parçacıkları tane sınırlarına gömülür ve korozyon direncini artırır [31]. Buna göre bakır oranı %2, karbon oranı %0,7 ve Mo oranı %1,5 olan AMo7 numunesinin, uygulanan bütün basınç değerlerinde, Cu ve MoC (molibden karbür) oranın diğer numunelere göre yüksek olmasının korozyon direncini artırdığı düşünülebilir.

Kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon ölçümü

0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7, DAB2 ve DAB5 numunelerinin korozyon testleri yapılmıştır.

Kaplanmış AMo7 numunelerinin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

Kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.46'da görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.32'de verilmiştir.

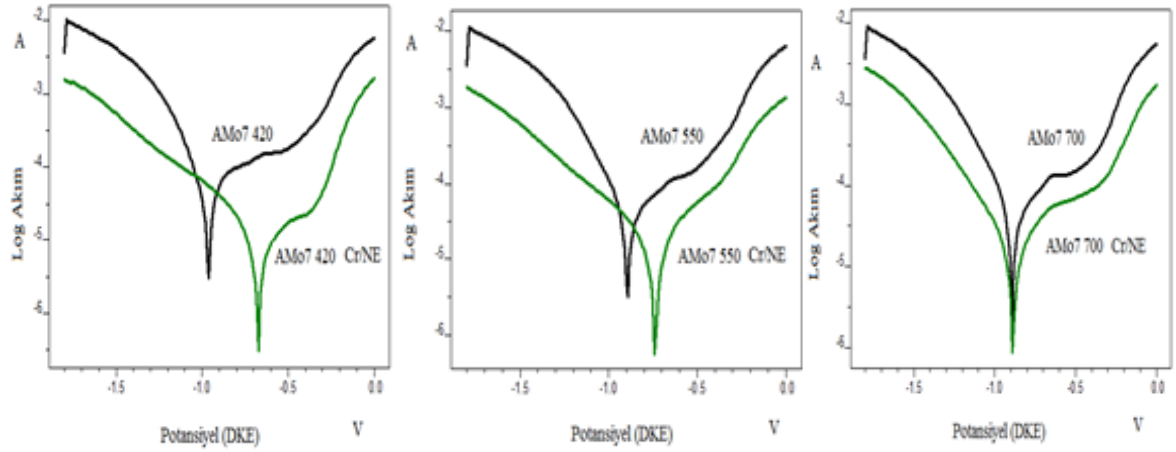


Şekil 7.46. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.32. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerinin korozyon test sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
AMo7 420 Cr/NE	-0,683	10.100	0,204	0,116	0,209	6,927
AMo7 550 Cr/NE	-0,741	6.526	0,133	0,124	0,384	7,004
AMo7 700 Cr/NE	-0,886	5.367	0,175	0,146	0,422	7,161

Kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel eğrileri Şekil 7.47'de görülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerinin tafel eğri sonuçları Çizelge 7.33'te ve kaplama etkinliği hesabı Çizelge 7.34'te verilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon hızlarını gösteren grafik Şekil 7.48'de verilmiştir.



a) b) c)

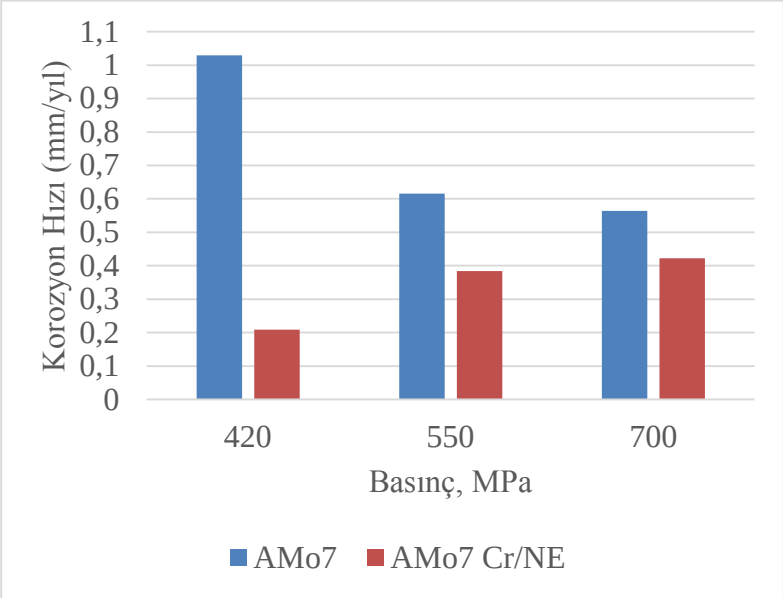
Şekil 7.47. 0,1 mol NaCl çözeltisinde Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

Çizelge 7.33. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerin Tafel eğri sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a(V/dec)	β_k(V/dec)	Korozyon hızı mm/yıl
AMo7 420	-0,887	1.214	0,278	0,134	1,029
AMo7 420 Cr/NE	-0,683	10.100	0,204	0,116	0,209
AMo7 550	-0,887	1.794	0,175	0,140	0,616
AMo7 550 Cr/NE	-0,741	6.526	0,133	0,124	0,384
AMo7 700	-0,899	1.600	0,197	0,100	0,564
AMo7 700 Cr/NE	-0,886	5.367	0,175	0,146	0,422

Çizelge 7.34. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerinin kaplama etkinliği

Numune kodu	Korozyon hızı mm/yıl	KE %	Alt Malzemeye Göre Korozyon Direnin kaç kat Arttığı
AMo7 420	1,029	80	4,9
AMo7 420 Cr/NE	0,209		
AMo7 550	0,616	38	1,6
AMo7 550 Cr/NE	0,384		
AMo7 700	0,564	25	1,3
AMo7 700 Cr/NE	0,422		

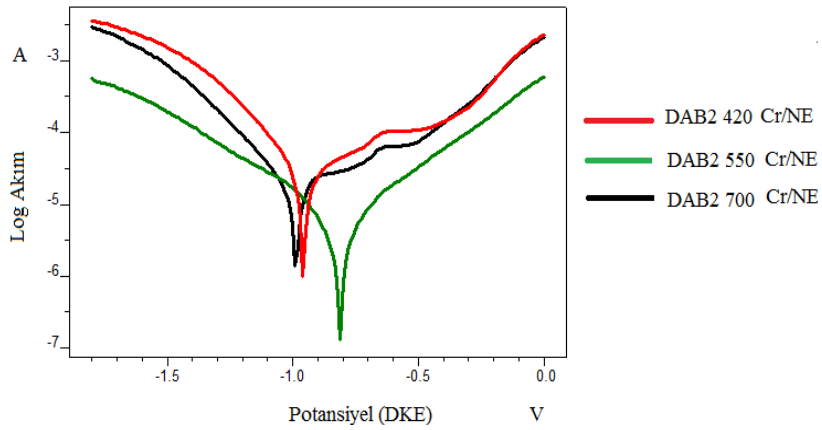


Şekil 7.48. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin korozyon hızı

Kaplanmış AMo7 numunelerin katodik ve anodik dalları kaplanmamış numunelere göre daha aşağıdadır. Kaplanmış numunelerin korozyona direnci artmıştır. AMo7 420 ve AMo7 550 numunelerine ait Tafel eğrilerinde (Bkz. Şekil 7.47 a) korozyon potansiyeli -0,887 V iken kaplamadan sonra AMo 420 Cr/NE ve AMo 550 Cr/NE numunelerinde sırası ile -0,683 ve 0,741 V olmuştur. Korozyon potansiyelinin pozitif değerlere kayması kaplamanın daha soy olduğunu gösterir. AMo7 700 Cr/NE numunesinin korozyon potansiyeli değerinde potansiyelinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Şekil 7.48'de görüldüğü gibi 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 Cr/NE numunelerinin, en yüksek korozyon hızı 700 MPa basınçta sıkıştırılan numuneler, en düşük korozyon hızı 420 MPa basınçla sıkıştırılan numuneler olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızı birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %80 değeri ile AMo7 420 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplama etkinliği oranı en düşük numune %25 değeri ile AMo7 700 Cr/NE numunesi olmuştur.

Kaplanmış DAB2 numunelerinin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

Kaplanmış DAB2 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.49'da görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.35'te verilmiştir.

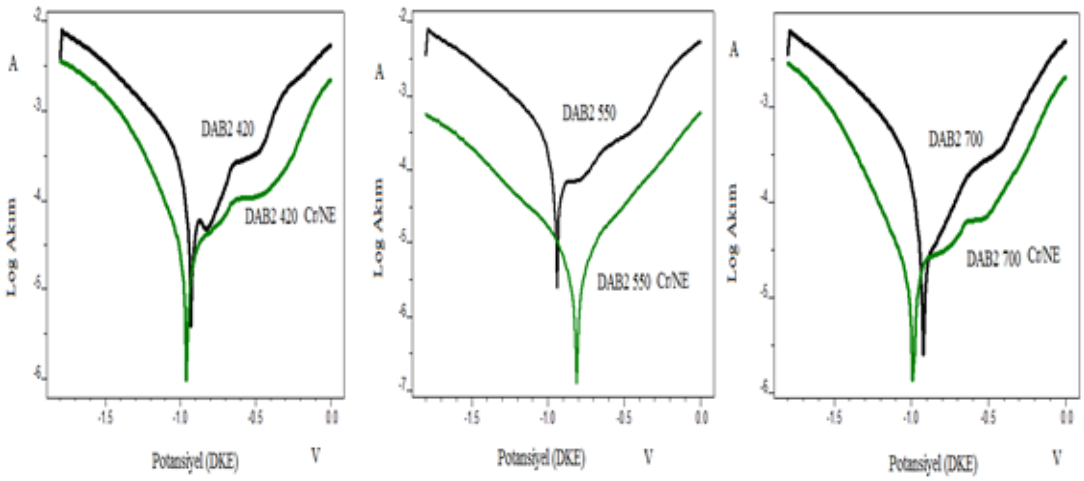


Şekil 7.49. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

Çizelge 7.35. 0,1 mol NaCl çözeltisindeki kaplanmış DAB2 numunelerinin korozyon test sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı(mm/yıl)	Toz metal y. (g/cm^3)
DAB2 420 Cr/NE	-0,952	2.910	0,158	0,133	0,551	7,164
DAB2 550 Cr/NE	-0,814	20.090	0,137	0,133	0,121	7,196
DAB2 700 Cr/NE	-0,981	4272	0,170	0,196	0,492	7,220

Kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin Tafel eğrileri Şekil 7.50'de görülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin tafel eğri sonuçları Çizelge 7.36'da ve kaplama etkinliği hesabı Çizelge 7.37'de verilmiştir.



a) b) c)

Şekil 7.50. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

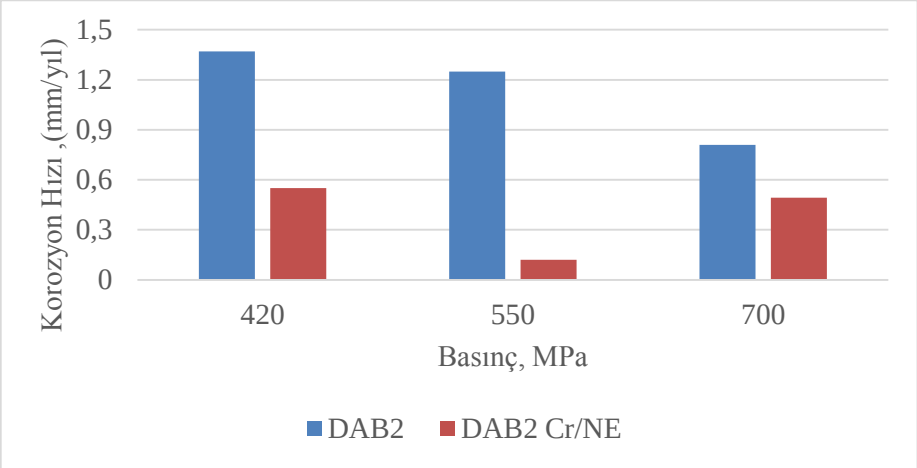
Çizelge 7.36. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin Tafel eğri sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a(V/dec)	β_k(V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)
DAB2 420	-0,933	789	0,266	0,086	1,370
DAB2 420 Cr/NE	-0,952	2.910	0,158	0,133	0,551
DAB2 550	-0,941	813,7	0,188	0,090	1,249
DAB2 550 Cr/NE	-0,814	20.090	0,137	0,133	0,121
DAB2 700	-0,906	1596	0,320	0,116	0,810
DAB2 700 Cr/NE	-0,981	4272	0,170	0,196	0,492

Çizelge 7.37. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış DAB2 numunelerinin kaplama etkinliği hesabı

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	K.E. (%)	Alt Malzemeye Göre Korozyon Direnin kaç kat Arttığı
DAB2 420	1,370		
DAB2 420 Cr/NE	0,551	60	2,5
DAB2 550	1,249		
DAB2 550 Cr/NE	0,121	90	10,3
DAB2 700	0,810		
DAB2 700 Cr/NE	0,492	39	1,7

0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon hızlarını gösteren grafik Şekil 7.51'de verilmiştir.

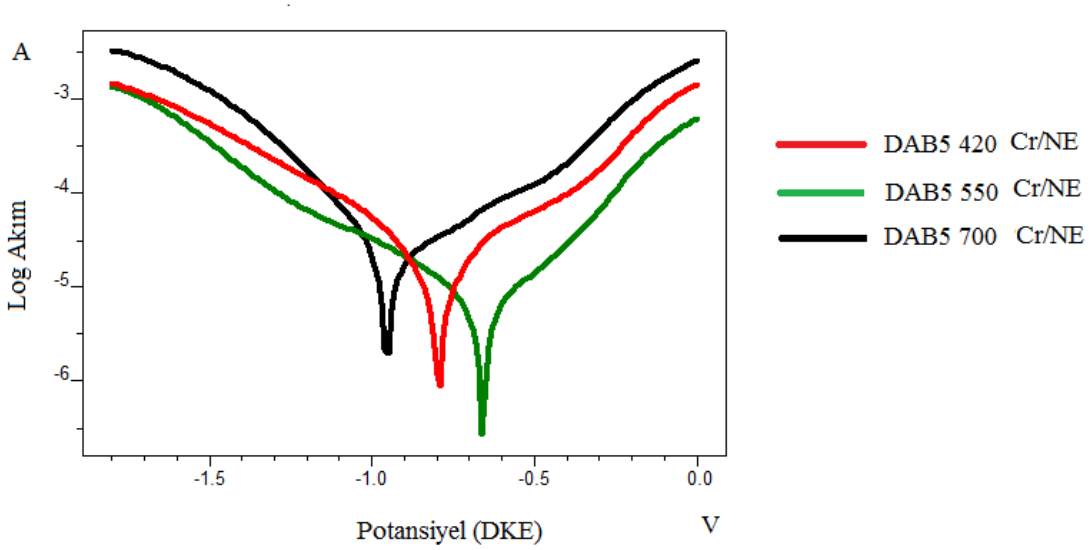


Şekil 7.51. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin korozyon hızı

0,1 M NaCl çözeltisi içerisinde DAB2 numuneleri için kaplanmış numunenin katodik ve anodik dalları kaplanmamış numunelere göre daha aşağıdadır. Kaplanmış numunelerin korozyona direnci artmıştır. DAB2 550 numunesine ait Tafel eğrisinde (Bkz. Çizelge 7.36) korozyon potansiyeli -0,941 iken kaplamadan sonra DAB2 550 Cr/NE -0,814 olmuştur. Korozyon potansiyelinin pozitif değerlere kayması kaplamanın daha soy olduğunu göstermektedir. DAB2 420 ve DAB2 700 numunesinin korozyon potansiyellerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Şekil 7.51'de görüldüğü gibi DAB2 Cr/NE numunelerinin, en yüksek korozyon hızı 420 MPa basınçta sıkıştırılan numune, en düşük korozyon hızı 550 MPa basınçla sıkıştırılan numune olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızları birbirine yakın değerde çıkmıştır. Kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %90 değeri ile DAB2 550 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplama etkinliği oranı en düşük numune %39 değeri ile DAB2 700 Cr/NE numunesi olmuştur.

Kaplanmış DAB5 numunelerinin 0,1 mol NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

Kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.52'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.38'de verilmiştir.

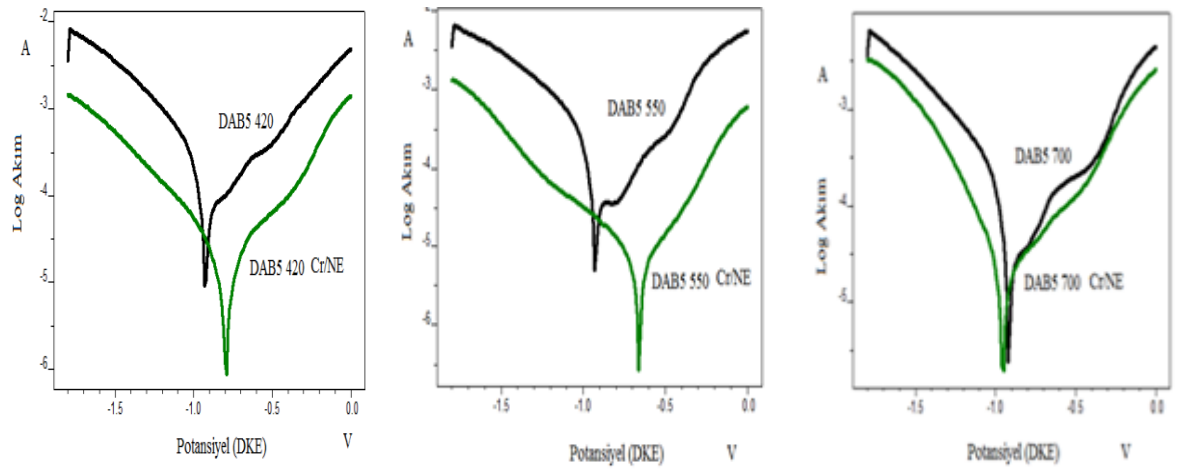


Şekil 7.52. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

Çizelge 7.38. 0,1 mol NaCl çözeltisinde Kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel eğrilerinin sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
DAB5 420 Cr/NE	-0,798	6608	0,166	0,143	0,375	7,104
DAB5 550 Cr/NE	-0,659	14.550	0,239	0,256	0,209	7,108
DAB5 700 Cr/NE	-0,949	3883	0,245	0,167	0,610	7,111

Kaplanmamış ve kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel eğrileri Şekil 7.53'te görülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin tafel eğri sonuçları Çizelge 7.39'da ve kaplama etkinliği hesabı Çizelge 7.40'da verilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon hızlarını gösteren grafik Şekil 7.54'te verilmiştir.



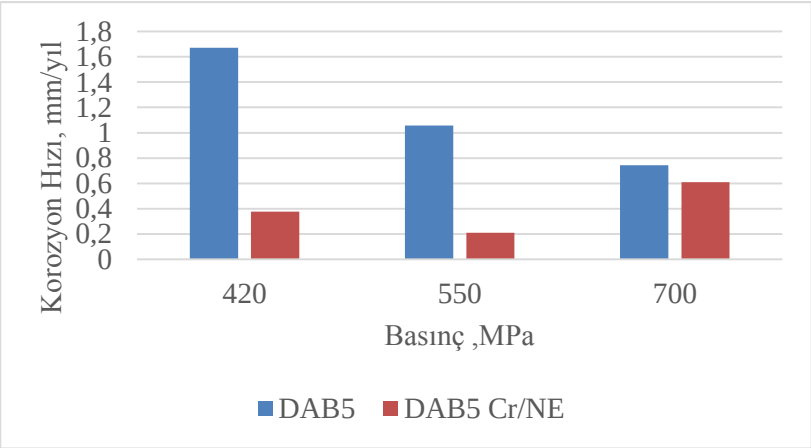
Şekil 7.53. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

Çizelge 7.39. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin Tafel eğrilerinin sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)
DAB5 420	-0,933	700	0,219	0,085	1,672
DAB5 420 Cr/NE	-0,798	6608	0,166	0,143	0,375
DAB5 550	-0,911	1325	0,380	0,111	1,057
DAB5 550 Cr/NE	-0,659	14.550	0,239	0,256	0,209
DAB5 700	-0,912	1716	0,363	0,104	0,744
DAB5 700 Cr/NE	-0,949	3883	0,245	0,167	0,610

Çizelge 7.40. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin kaplama etkinliği

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	K.E.(%)	Alt Malzemeye Göre Korozyon Direnin kaç kat Arttığı
DAB5 420	1,672		
DAB5 420 Cr/NE	0,375	78	4,5
DAB5 550	1,057		
DAB5 550 Cr/NE	0,209	80	5,05
DAB5 700	0,744		
DAB5 700 Cr/NE	0,610	18	1,2



Şekil 7.54. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin korozyon hızı

0,1 mol NaCl çözeltisi içerisinde kaplanmış numunenin katodik ve anodik dalları kaplanmamış numunelere göre daha aşağıdadır. Kaplanmış numunelerin korozyon direnci artmıştır. DAB5 420 ve DAB5 550 numunesine ait Tafel eğrisinde korozyon potansiyelleri sırası ile -0,933 ve -0,911 iken kaplamadan sonra DAB5 420 Cr/NE ve DAB5 550 Cr/NE numunelerinin korozyon potansiyelleri sırası ile -0,798 ve -0,659 olmuştur (Bkz. Çizelge7.39). Korozyon potansiyelinin pozitif değerlere kayması kaplamanın daha soy olduğunu göstermektedir. DAB5 700 numunesinin korozyon potansiyelinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Şekil 7.54'te görüldüğü gibi DAB5 Cr/NE numunelerinin, en yüksek korozyon hızı 700 MPa basınçta sıkıştırılan numune, en düşük korozyon hızı 550 MPa basınçla sıkıştırılan numuneler olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızları birbirine yakın değerde çıkmıştır. Kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %80 değeri

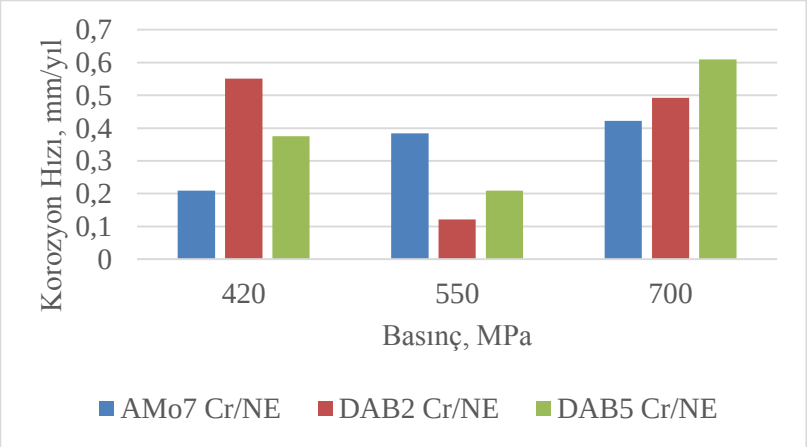
ile DAB5 550 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplama etkinliği oranı en düşük numune %18 değeri ile DAB5 700 Cr/NE numunesi olmuştur.

0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış numunelerin Tafel ekstrapolasyonu ölçüm sonuçlarının karşılaştırması

Kaplanmış numunelerin Tafel ekstrapolasyon ölçüm sonuçları Çizelge 7.41 ve korozyon hızları Şekil 7.55'te verilmiştir.

Çizelge 7.41. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış numunelerin Tafel eğrilerinin sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
AMo7 420 Cr/NE	-0,683	10.100	0,204	0,116	0,209	6,927
DAB2 420 Cr/NE	-0,952	2.910	0,158	0,133	0,551	7,004
DAB5 420 Cr/NE	-0,798	6608	0,166	0,143	0,375	7,161
AMo7 550 Cr/NE	-0,741	6.526	0,133	0,124	0,384	7,164
DAB2 550 Cr/NE	-0,814	20.090	0,137	0,133	0,121	7,196
DAB5 550 Cr/NE	-0,659	14.550	0,239	0,256	0,209	7,220
AMo7 700 Cr/NE	-0,886	5.367	0,175	0,146	0,422	7,104
DAB2 700 Cr/NE	-0,981	4272	0,170	0,196	0,492	7,108
DAB5 700 Cr/NE	-0,949	3883	0,245	0,167	0,610	7,111



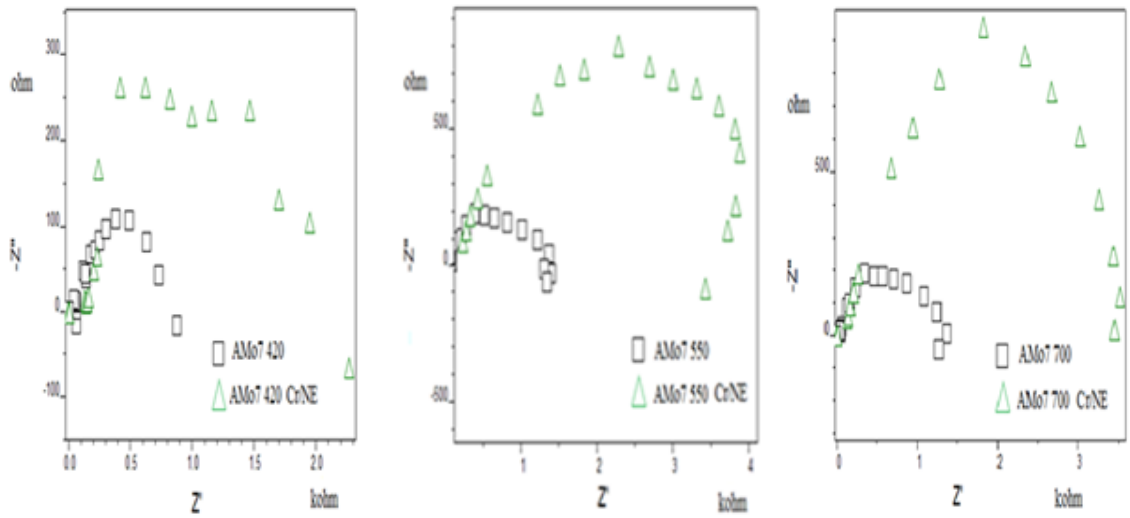
Şekil 7.55. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış numunelerin korozyon hızı

0,1 mol NaCl çözeltisinde nano elmas takviyeli krom kaplı numunelerin korozyon hızları 0,12 ile 0,61 mm/yıl değerleri arasında değişmiştir. En yüksek korozyon direnci DAB2 550 Cr/NE numunesine aittir. Şekil 7.55'te görüldüğü gibi 420 MPa basınçta en düşük korozyon hızı AMo7 Cr/NE numunesine ve en yüksek korozyon hızı DAB2 Cr/NE

numunesine aittir. 550 MPa basınçta üretilen numunelerde en düşük korozyon hızı DAB2 Cr/NE numunesine ve en yüksek korozyon hızı AMo7 Cr/NE numunelerine aittir. 700 MPa basınçta üretilen numunelerde en düşük korozyon hızı AMo7 Cr/NE ve en yüksek korozyon hızı DAB5 Cr/NE numunelerine aittir. Farklı basınçlarda ve kompozisyonlarda sıkıştırılan toz metal numunelerin, Cr/NE kaplama sonrası korozyon dirençleri az miktarda birbirinden farklı bulunmuştur.

7.4.3. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde EIS ölçümü

Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerine yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Şekil 7.56'da görülmektedir. EIS ölçüm sonuçları Çizelge 7.42'de verilmiştir.



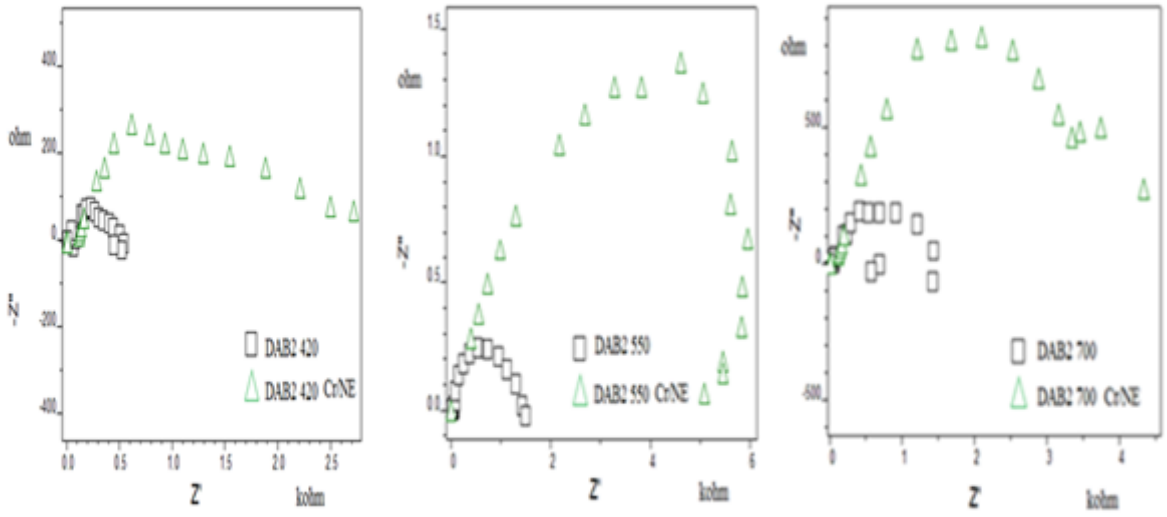
a) b) c)

Şekil 7.56. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerinin EIS eğrileri

Çizelge 7.42. 0,1 mol NaCl çözeltisinde AMo7 numunelerinin EIS sonuçları

Numune kodu	Rp(Ohm)
AMo7 420	879
AMo7 420 Cr/NE	2271
AMo7 550	1128
AMo7 550 Cr/NE	3433
AMo7 700	1368
AMo7 700 Cr/NE	3455

Kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerine yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Şekil 7.57'de görülmektedir. EIS ölçüm sonuçları Çizelge 7.43'te verilmiştir.



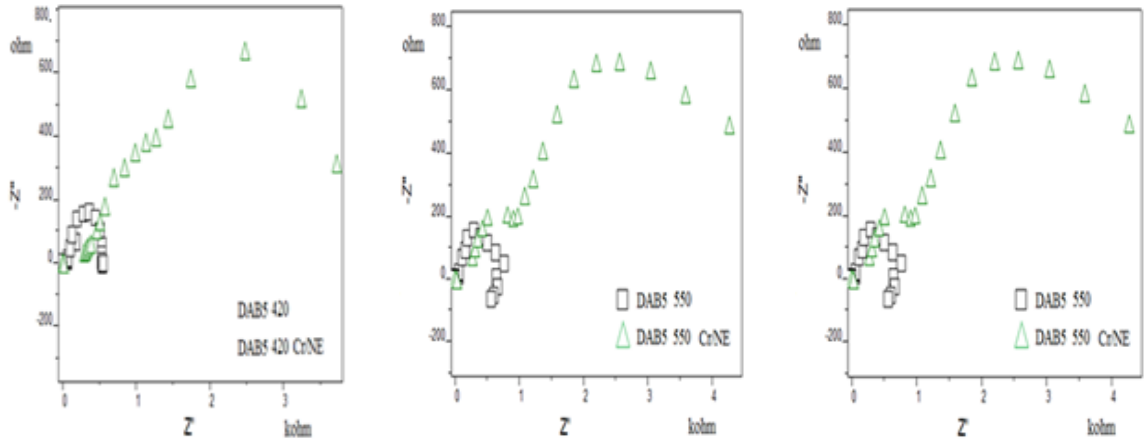
a) b) c)

Şekil 7.57. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin EIS eğrileri

Çizelge 7.43. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB2 numunelerinin EIS sonuçları

Numune kodu	Rp (Ohm)
DAB2 420	450,5
DAB2 420 Cr/NE	2723
DAB2 550	1507
DAB2 550 Cr/NE	5837
DAB2 700	1429
DAB2 700 Cr/NE	4331

Kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerine yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Şekil 7.58'de görülmektedir. EIS ölçüm sonuçları Çizelge 7.44'te verilmiştir.



a) b) c)

Şekil 7.58. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin EIS eğrileri

Çizelge 7.44. 0,1 mol NaCl çözeltisinde DAB5 numunelerinin EIS sonuçları

Numune kodu	Rp (Ohm)
DAB5 420	546
DAB5 420 Cr/NE	3725
DAB5 550	773
DAB5 550 Cr/NE	4300
DAB5 700	1351
DAB5 700 Cr/NE	3599

0,1 mol NaCl yaklaşık 40 dakika süren deneyler sonucunda kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin EIS-Nyquist eğrilerine baktığımızda eğriler arasında boyutsal farklılık olduğu görülmektedir. Kaplanmış numunelerin eğrilerinde yarım daire çapları, kaplanmamış numunelerin yarım daire çaplarından daha büyük değerdedir. Sonuç olarak kaplamalı numunelerin korozyon dirençleri daha yüksek çıkmıştır. EIS test sonuçları Tafel extrapolasyon sonuçlarını desteklemektedir. Kaplama etkin bir kaplama olmuştur ve nano elmas takviyeli krom kaplanması numunelerin korozyon direnci artırmıştır.

7.5. Kaplanmamış ve Kaplanmış Toz Metal Numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 Çözeltisinde Korozyon Testi

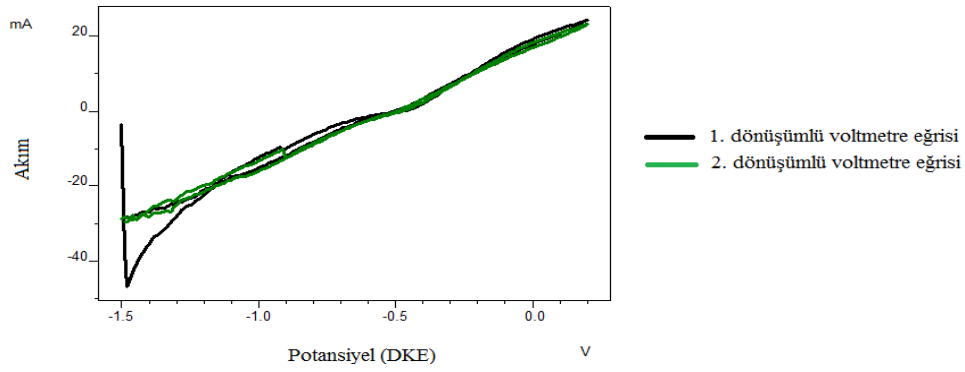
Kaplanmamış numunelerin ve nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin korozyon testi, 0,1 mol NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile yapılmıştır.

7.5.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

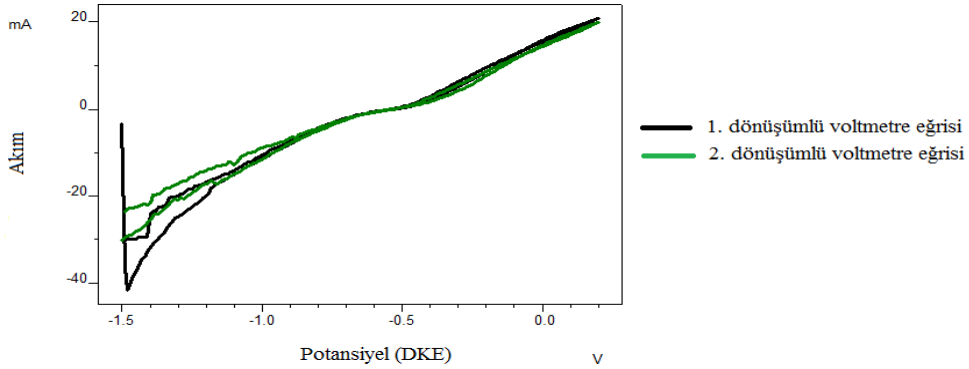
0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki dönüşümlü polarizasyon ölçümleri her numune için ayrı ayrı çalışılmış, oda sıcaklığında dönüşümlü polarizasyon eğrileri incelenmiş, numunelerin pasifleşme durumu, çukurcuk korozyonu oluşturma ve koruma potansiyeli incelenmiştir.

Kaplanmamış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

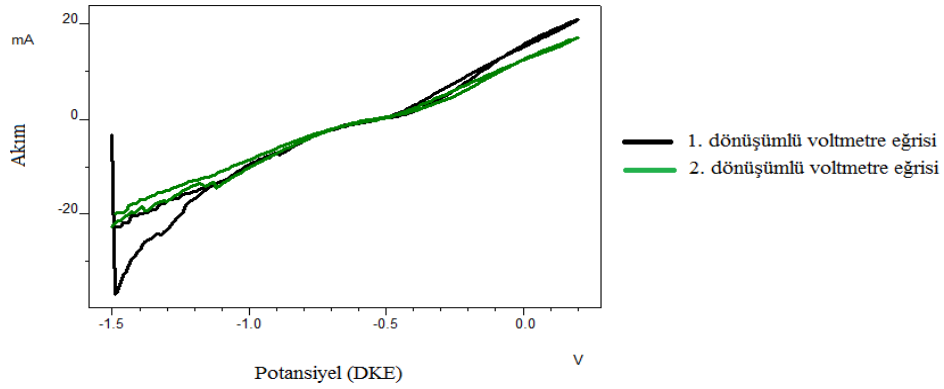
AMo7 420, DAB2 420 ve DAB5 420 toz metal numunelerinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 7.59, Şekil 7.60 ve Şekil 7.61'de görülmektedir.



Şekil 7.59. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



Şekil 7.60. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

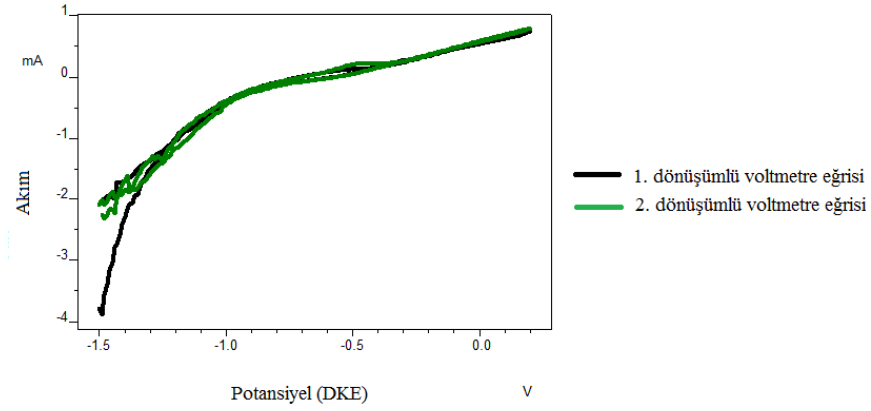


Şekil 7.61. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 420 numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

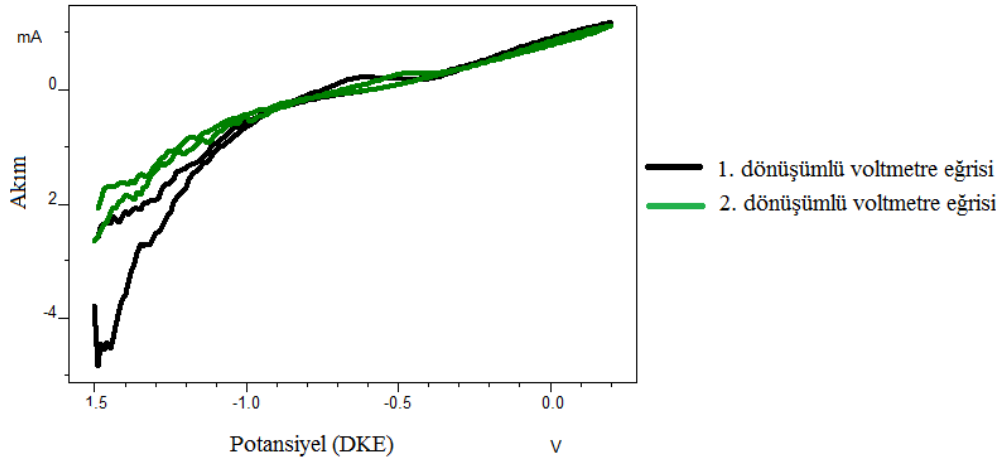
Dönüşümlü polarizasyon eğrilerine göre kaplanmamış numuneler 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde pasifleşememişlerdir. AMo7 420, DAB2 420 ve DAB5 420 numunelerinin pik akım değerleri benzer bulunmuştur, sadece AMo7 420 numunesinin akım piki biraz daha yüksek olmuştur. Farklı kompozisyondaki numunelerin aynı basınçtaki dönüşümlü polarizasyon eğri sonuçlarında önemli derecede bir değişiklik gözlenmemiştir. 0,1 mol H_2SO_4 ortamında kaplanmamış numunelerin test sonuçları, NaCl ortamında yapılan test ile karşılaştırıldığında, 0,1 mol H_2SO_4 ortamında geçen akımın daha fazla olduğu yani numunelerin korozyon direncinin daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

Kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

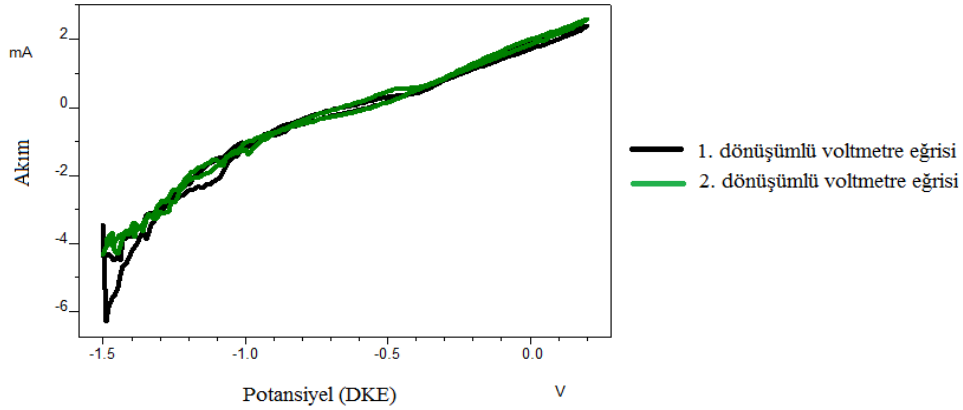
AMo7 Cr/NE, DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerin, dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 7.62'den Şekil 7.70'a kadar görülmektedir.



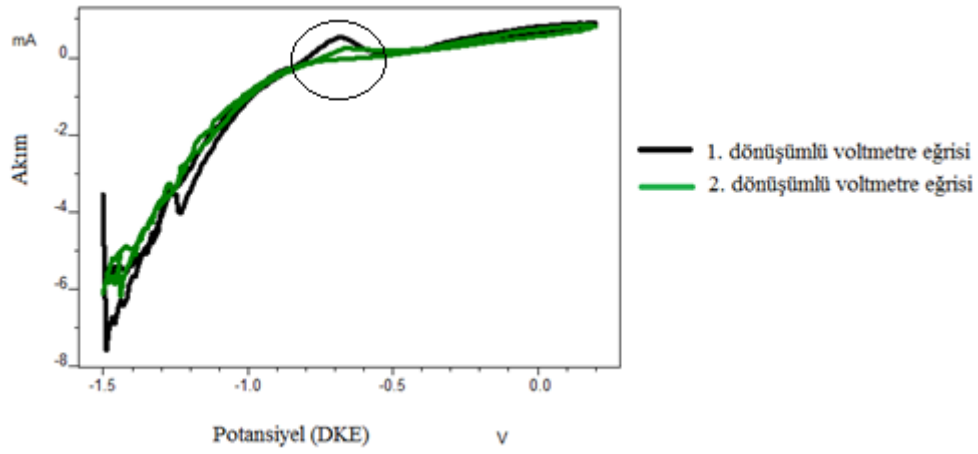
Şekil 7.62. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420 Cr/NE numunesine ait Dönüşümlü polarizasyon eğrisi



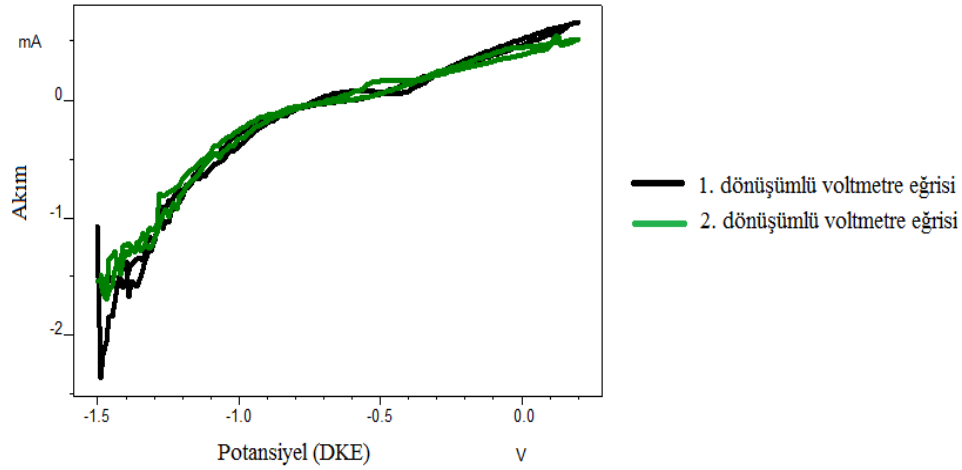
Şekil 7.63. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



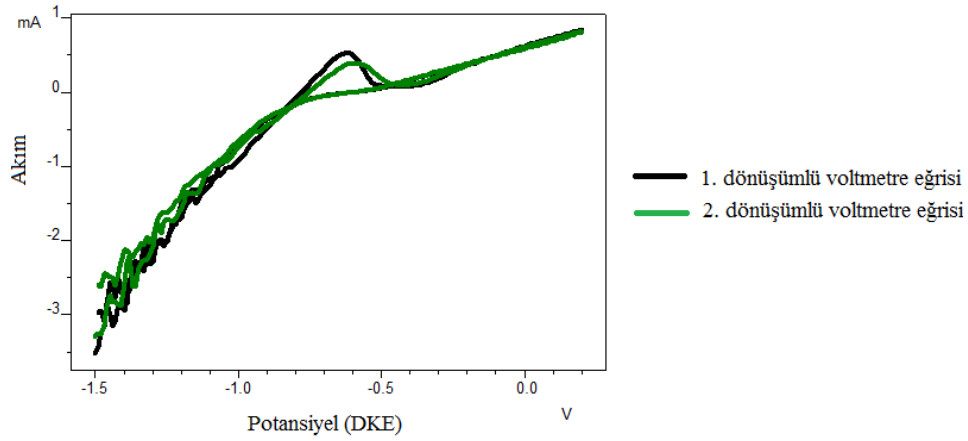
Şekil 7.64. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



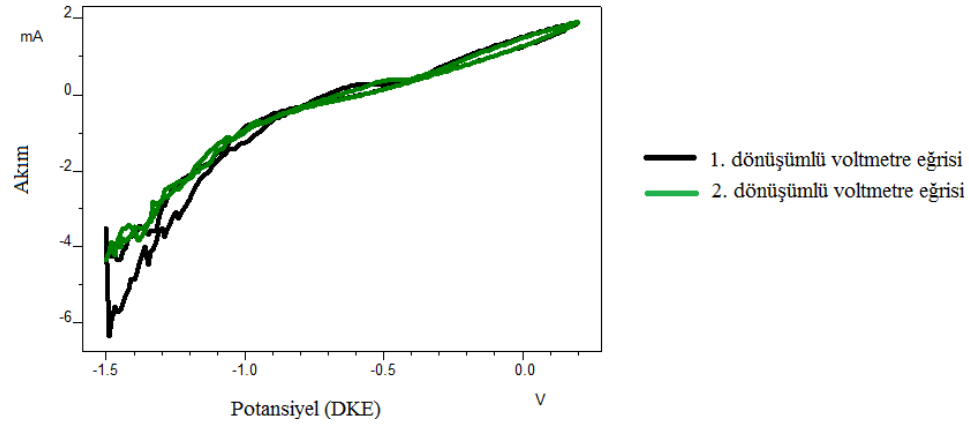
Şekil 7.65. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



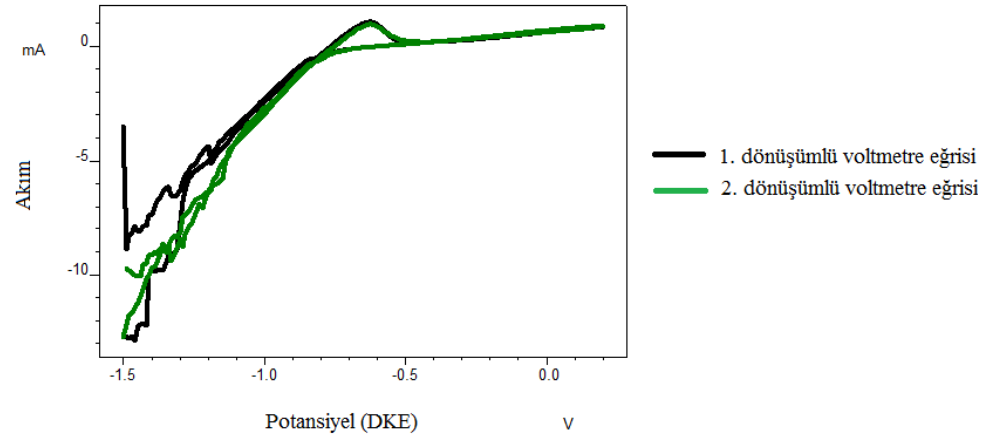
Şekil 7.66. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



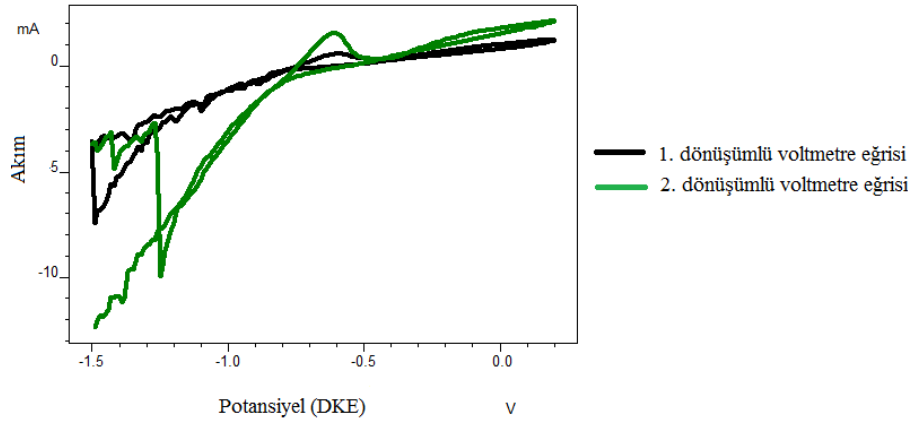
Şekil 7.67. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



Şekil 7.68. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 420 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi



Şekil 7.69. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 550 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

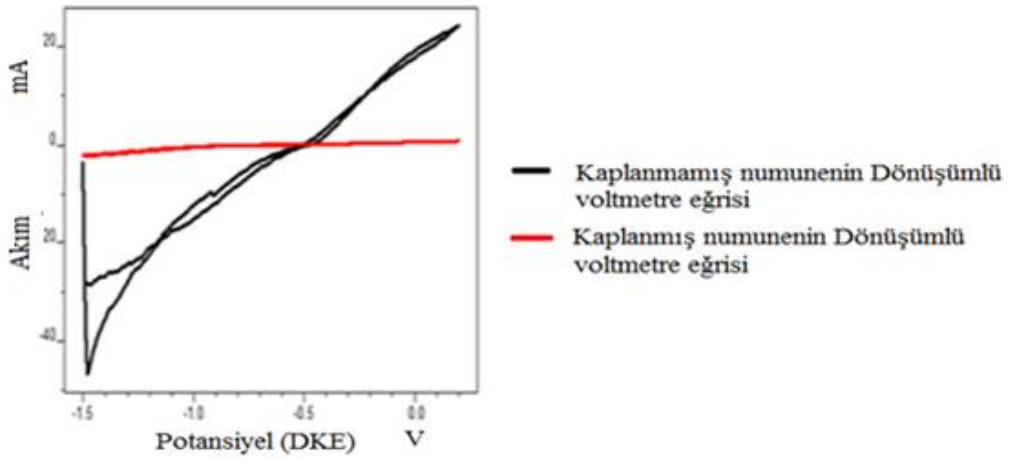


Şekil 7.70. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 700 Cr/NE numunesine ait dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrileri sonuçlarına göre 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde, numunelerin pik akım değerleri benzer çıkmıştır. Kaplamaların pasifleşerek korozyon direncini artırdığı görülmektedir. Dönüşümlü polarizasyon eğrileri üzerinde pasifleşme piki (Bkz. Şekil 7.65) oluştuğu görülmüştür.

<u>Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1MH_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon sonuçlarının karşılaştırılması</u>

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırmasını gösteren grafik Şekil 7.71'de sunulmuştur.



Şekil 7.71. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrileri

Karşılaştırmaya örnek olarak AMo7 420 numunesinin kaplamamış ve kaplanmış dönüşümlü polarizasyon eğrileri tercih edilmiştir. Kaplanmış numunenin kaplanmamış numuneye göre pik akım değeri azalmıştır ve bu korozyon direncinin arttığının göstergesidir. Kaplama ana metalden daha soy bir metaldir ve bariyer oluşturarak korozyona karşı malzemeyi korumaktadır. Kaplama malzemesinin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde pasifleşerek korozyona karşı direnç oluşturduğu Şekil 7.71'deki grafikte görülmektedir.

<u>0,1 mol NaCl ve 0,1 mol H_2SO_4 çözeltilerindeki kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon ölçümlerinin karşılaştırılması</u>

Kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl ve 0,1 mol H_2SO_4 çözeltilerindeki dönüşümlü polarizasyon ölçüm sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.45'te verilmiştir.

Çizelge 7.45. 0,1 mol NaCl ve 0,1 mol H_2SO_4 çözeltilerindeki dönüşümlü polarizasyon ölçümü sonuçları

Numune Kodu	0,1 mol NaCl 'de akım piki değeri (mA)	H_2SO_4'de akım piki değeri (mA)
AMo7 420 Cr/NE	4,23	0,74
AMo7 550 Cr/NE	2,06	1,16
AMo7 700 Cr/NE	3,02	2,37
DAB2 420 Cr/NE	3,17	0,87
DAB2 550 Cr/NE	1,53	0,66
DAB2 700 Cr/NE	2,80	0,83

Çizelge 7.45. (devam)0,1 mol NaCl ve 0,1 mol H2SO4 çözeltilerindeki dönüşümlü polarizasyon ölçümü sonuçları

DAB5 420 Cr/NE	1,69	1,89
DAB5 550 Cr/NE	1,32	0,81
DAB5 700 Cr/NE	3,72	1,19

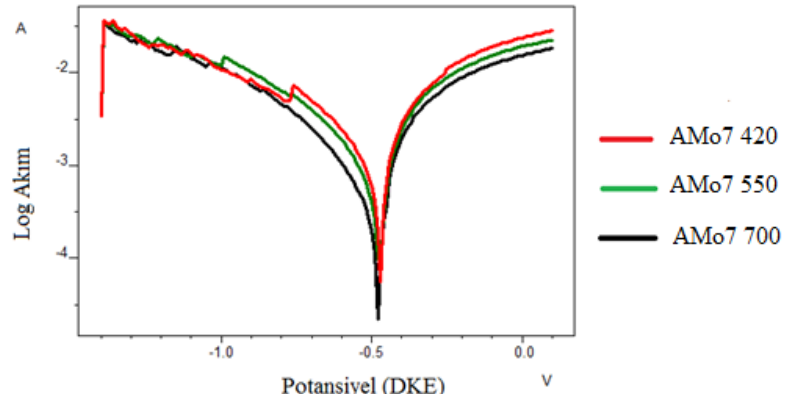
Kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre, numunelerin 0,1 mol NaCl ve 0,1M H_2SO_4 çözeltilerinde pik akım değerleri benzer bulunmuş, özellikle 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde numunelerin korozyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Kaplama her iki solüsyonda da ana malzemenin korozyona karşı direncini artırmıştır.

7.5.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde tafel extrapolasyon ölçümleri

Tafel ekstrapolasyonu ölçümü 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde yapılmış ve korozyon potansiyeli (Ekor, V), korozyon akım yoğunluğu (Ikor/cm^2, A/ cm^2), potansiyel direnci R_p(Ohm), Tafel sabitleri (β_a, β_k) ve korozyon hızı (r_{kor}, mm/yıl) değerleri hesaplanmıştır.

<u>0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyonu ölçümü</u>

AMo7 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.72'de görülmektedir.



Şekil 7.72. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi

Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.46'da ve basınç farklılığının korozyon direncine etkisi Çizelge 7.47'de verilmiştir.

Çizelge 7.46. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

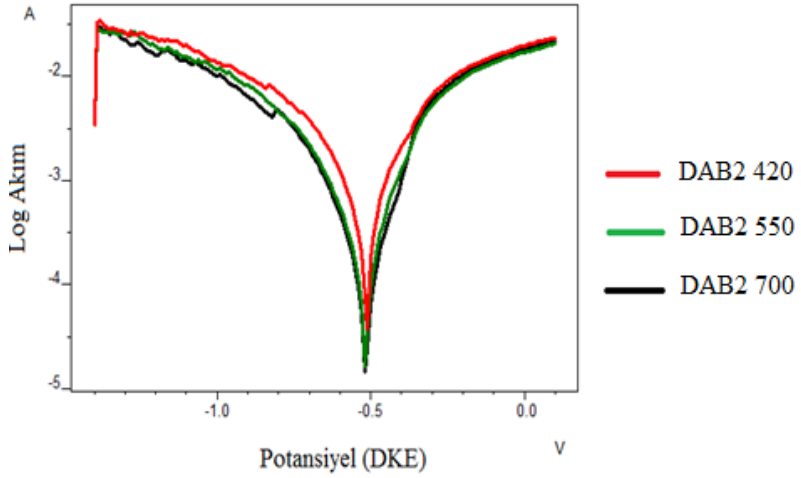
Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
AMo7 420	-0,472	51,89	0,089	0,162	15,310	6,927
AMo7 550	-0,480	68,92	0,104	0,177	14,102	7,004
AMo7 700	-0,500	100,7	0,151	0,239	12,711	7,161

Çizelge 7.47. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	Numuneler Arasındaki Basınç Etkinliği (%)
AMo7 420/AMo7 550	15,3 / 14,1	7,8
AMo7 420/AMo7 700	15,3 / 12,7	16,9
AMo7 550/AMo7 700	14,1 / 12,7	9,9

Kaplanmamış AMo7 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrilerine göre en yüksek korozyon hızı 15,3 mm/yıl değeri ile AMo7 420 numunesine aittir. En düşük korozyon hızı 12,67 mm/yıl değeri ile AMo7 700 numunesine aittir. Buna göre basıncın artması ile numunelerin korozyon direnci az oranda artmıştır. AMo7 numunelerin anodik dalda pasif bölgelerinin hiç olmadığı görülmektedir. Korozyon hızı değerleri 5 mm/yıl değerinden büyük olduğu için bağıl korozyon direnci sınıfı kabul edilemezdir (Bkz. Çizelge 4.1).

DAB2 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.73'te görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.48'de ve basınç farklılığının korozyon direncine etkisi Çizelge 7.49'da verilmiştir.



Şekil 7.73. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.48. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

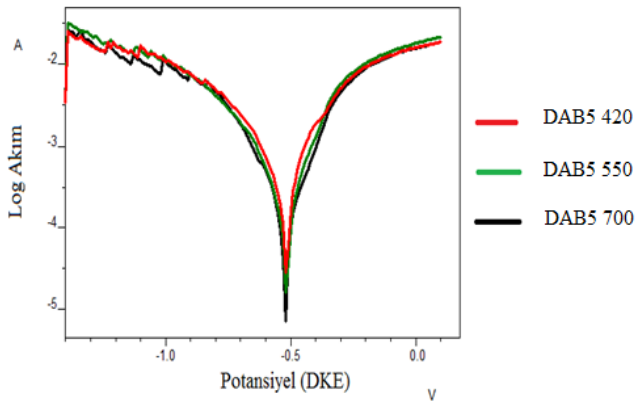
Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı(mm/yıl)	Toz metal y. (g/cm^3)
DAB2 420	-0,480	93,7	0,158	0,163	13,041	7,164
DAB2 550	-0,509	142,8	0,155	0,214	10,452	7,196
DAB2 700	-0,512	148	0,148	0,215	8,973	7,220

Çizelge 7.49. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	Numuneler Arasındaki Basınç Etkinliği (%)
DAB2 420/ DAB2 550	13,041 / 10,452	19,9
DAB2 420/ DAB2 700	13,041 / 10,452	31,2
DAB2 550/ DAB2 700	10,452 / 8,973	14,2

Kaplanmamış DAB2 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrilerine göre en yüksek korozyon hızı 13,04 mm/yıl değeri ile DAB2 420 numunesine aittir. En düşük korozyon hızı 8,97 mm/yıl değeri ile DAB2 700 numunesine aittir. Basınç etkinliği en yüksek % 31,2 çıkmıştır. DAB2 numuneleri asit çözeltisinde çok zayıf korozyon davranışı göstermiş ve numunelerin anodik dalda pasif bölgelerinin hiç olmadığı gözlenmiştir. Korozyon hızı değerleri 5 mm/yıl değerinden büyük olduğu için direnç sınıfı tablosuna göre sınıfı kabul edilemezdir (Bkz. Çizelge 4.1).

DAB5 kaplanmamış numunelerin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.74'te görülmektedir.



Şekil 7.74. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin polarizasyon eğrisi

Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.50'de ve basınç farklılığının korozyon direncine etkisi Çizelge 7.51'da verilmiştir.

Çizelge 7.50. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	βa (V/dec)	βk (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
DAB5 420	-0,522	121,6	0,151	0,187	13,130	7,104
DAB5 550	-0,501	154,9	0,139	0,225	9,030	7,108
DAB5 700	-0,497	170,5	0,142	0,223	8,041	7,111

Çizelge 7.51. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB2 numunelerinin pres basınçlarının korozyon direncine etkisi

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	Numuneler Arasındaki Basınç Etkinliği (%)
DAB5 420/ DAB5 550	13,130 / 9,030	32,1
DAB5 420/ DAB5 700	13,130 / 9,030	39,5
DAB5 550/ DAB5 700	9,030 / 8,041	10,9

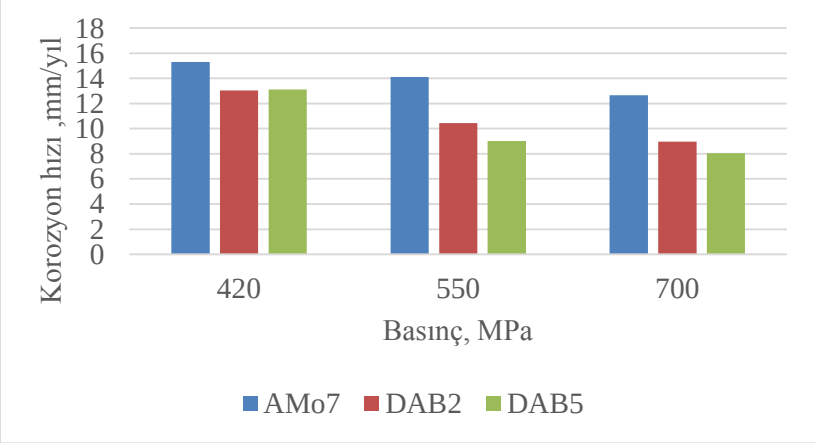
Kaplanmamış DAB5 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrilerine göre en yüksek korozyon hızı 13,13 mm/yıl değeri ile DAB5 420 numunesine, en düşük korozyon hızı

8,04 mm/yıl değeri ile DAB5 700 numunesine aittir. Basıncın artması ile numunelerin korozyon direncinde artış olmuş, fakat önemli derecede bir farklılık olmamıştır. Basınç etkinliği en yüksek % 39,5 olmuştur. DAB5 numuneleri asit çözeltisinde korozyona karşı çok zayıf bir davranış sergilemiş ve numunelerin anodik dalda pasif bölgelerinin hiç olmadığı gözlenmiştir. Korozyon hızı değerleri 5 mm/yıl değerinden büyük olduğu için bağıl korozyon direnci sınıfı kabul edilemezdir (Bkz. Çizelge 4.1).

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış toz metal numunelere ait korozyon hızı değerlerini gösteren tablo Çizelge 7.52' de ve grafiği Şekil 7.75'te görülmektedir.

Çizelge 7.52. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış toz metal numunelerin korozyon test sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a(V/dec)	β_k(V/dec)	Korozyon hızı mm/yıl	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
AMo7 420	-0,472	51,89	0,089	0,162	15,310	6,927
DAB2 420	-0,480	93,7	0,158	0,163	13,041	7,004
DAB5 420	-0,522	121,6	0,151	0,187	13,130	7,161
AMo7 550	-0,480	68,9	0,104	0,177	14,102	7,164
DAB2 550	-0,509	142,8	0,155	0,214	10,452	7,196
DAB5 550	-0,501	154,9	0,139	0,225	9,030	7,220
AMo7 700	-0,500	100,7	0,151	0,239	12,711	7,104
DAB2 700	-0,512	148,0	0,148	0,215	8,973	7,108
DAB5 700	-0,497	170,5	0,142	0,223	8,041	7,111



Şekil 7.75. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon hızları

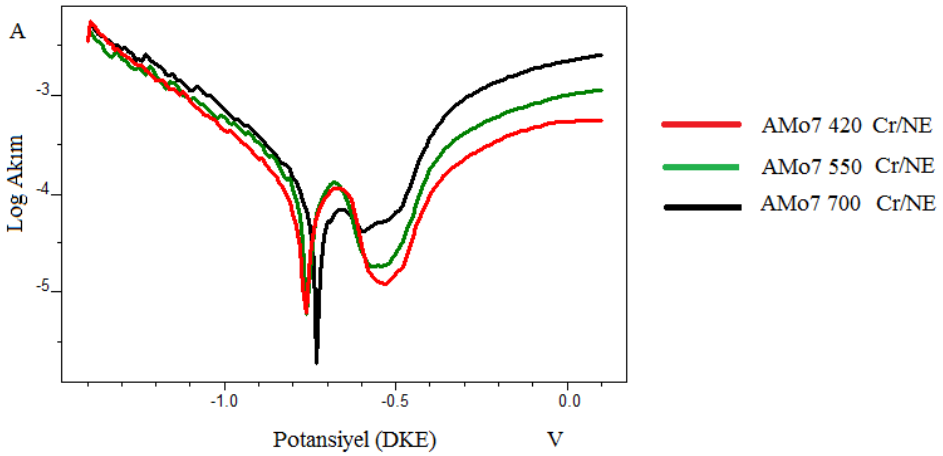
0,1 mol H_2SO_4 çözeltisi içerisinde numunelerin korozyon hızları 8,041 ile 15,310 mm/yıl değerleri arasında değişmiştir. En yüksek korozyon hızı 420 MPa basınçta sıkıştırılan AMo7 numunesi, en düşük korozyon hızı 700 MPa basınçla sıkıştırılan DAB5 numunesi olmuştur. AMo7, DAB2 ve DAB5 numunelerinin basınç artmasının etkisiyle korozyon hızı değerlerinin, azaldığı gözlenmiştir. DAB5 ve DAB2 numunelerinin korozyon hızı değerlerinin tüm basınçlarda birbirine yakın değerde olduğu gözlenmiştir. Her bir numune grubunda basınç değerlerinin artması ile numunelerin korozyon direnci artmıştır. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde zamana bağlı olarak, gözeneklerde korozyon ürünleri birikmesi muhtemeldir. Düşük yoğunlukta gözenekler çok açıktır ve yüksek yüzey alanı korozyon hızını artırır. Yüksek yoğunluğa sahip numunelerde gözenekler kapalıdır ve zararlı değildir [18].

Kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon ölçümü

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış AMo7, DAB2 ve DAB5 numunelerinin korozyon testleri yapılmıştır.

Kaplanmış AMo7 numunelerinin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde *Tafel ekstrapolasyonu ölçümü*

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.76'da görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.53'te verilmiştir.

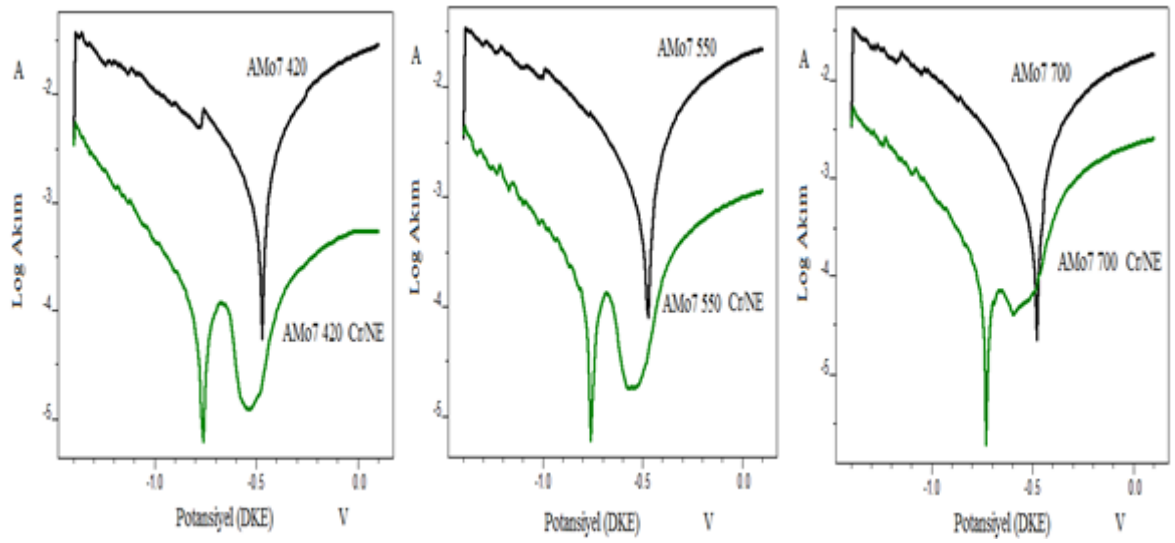


Şekil 7.76. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.53. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 kaplanmamış numunelerin korozyon testi sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı(mm/yıl)	Toz metal y. (g/cm^3)
AMo7 420 Cr/NE	-0,765	862,3	0,186	0,156	3,012	6,927
AMo7 550 Cr/NE	-0,763	570,2	0,133	0,079	3,639	7,004
AMo7 700 Cr/NE	-0,732	930	0,335	0,122	2,382	7,161

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin Tafel eğrileri Şekil 7.77' de görülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerinin tafel eğri sonuçları Çizelge 7.54'te ve kaplama etkinliği hesabı Çizelge 7.55'te verilmiştir.



a) b) c)

Şekil 7.77. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

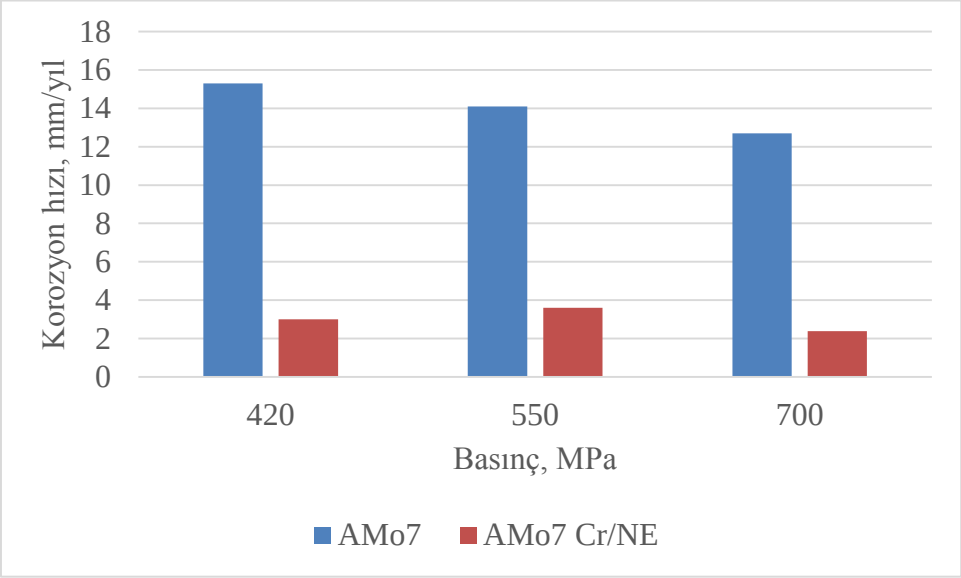
Çizelge 7.54. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerin Tafel eğri sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)
AMo7 420	-0,472	51,89	0,089	0,162	15,310
AMo7 420 Cr/NE	-0,765	862,3	0,186	0,156	3,012
AMo7 550	-0,480	68,92	0,104	0,177	14,102
AMo7 550 Cr/NE	-0,763	570,2	0,133	0,079	3,639
AMo7 700	-0,500	100,7	0,151	0,239	12,711
AMo7 700 Cr/NE	-0,732	930	0,335	0,122	2,382

Çizelge 7.55. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Kaplanmış AMo7 numunelerinin kaplama etkinliği

Numune kodu	Korozyon hızı mm/yıl	KE %	Alt Malzemeye Göre Korozyon Direnin kaç kat Arttığı
AMo7 420	15,310		
AMo7 420 Cr/NE	3,012	80	5,1
AMo7 550	14,102		
AMo7 550 Cr/NE	3,639	74	3,9
AMo7 700	12,711		
AMo7 700 Cr/NE	2,382	81	5,3

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon hızlarını gösteren grafik Şekil 7.78'de verilmiştir.



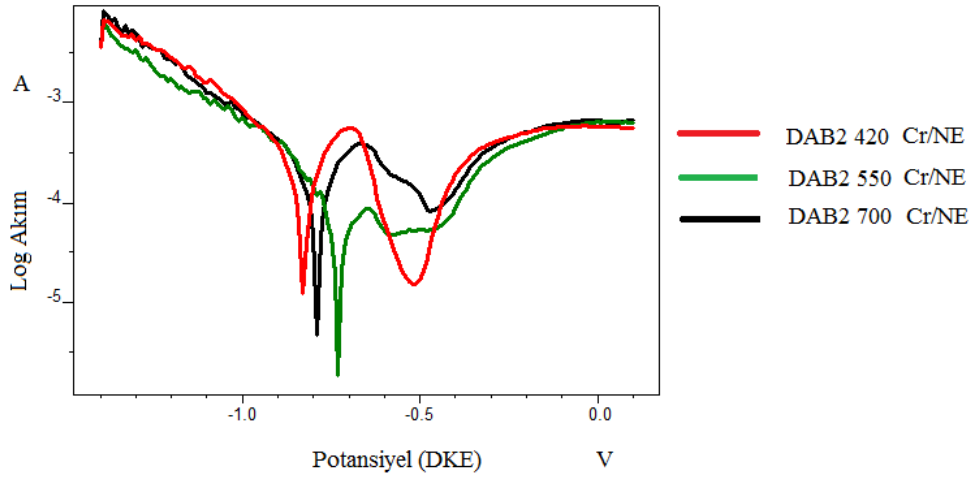
Şekil 7.78. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış AMo7 numunelerinin korozyon hızı

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış numunenin katodik ve anodik dalları kaplamamış numunelere göre daha aşağıdadır (Bkz. Şekil 7.77). Kaplanan numunelerin korozyon direnci artmıştır. Kaplanmamış AMo7 420, AMo7 550 ve AMo7 700 numunesine ait Tafel eğrisinde (Bkz. Çizelge 7.54) korozyon potansiyelleri sırası ile -0,472, -0,480, -0,500 Volttur. Kaplamadan sonra, AMo7 420 Cr/NE, AMo7 550 Cr/NE ve AMo7 700 Cr/NE numunelerinin korozyon potansiyelleri sırası ile -0,765, -0,763 ve -0,732 Volt olmuştur. Korozyon potansiyelinin negatif yöne kaymıştır. AMo7 Cr/NE numunelerinin, en yüksek

korozyon hızı 550 MPa basınçta sıkıştırılan numune, en düşük korozyon hızı 700 MPa basınçla sıkıştırılan numuneler olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızları birbirine yakın değerde çıkmıştır. Kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %81 değeri ile AMo7 700 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplama etkinliği oranı en düşük numune %74 değeri ile DAB5 700 Cr/NE numunesi olmuştur.

Kaplanmış DAB2 numunelerinin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB2 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.79'da görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.56'da verilmiştir.

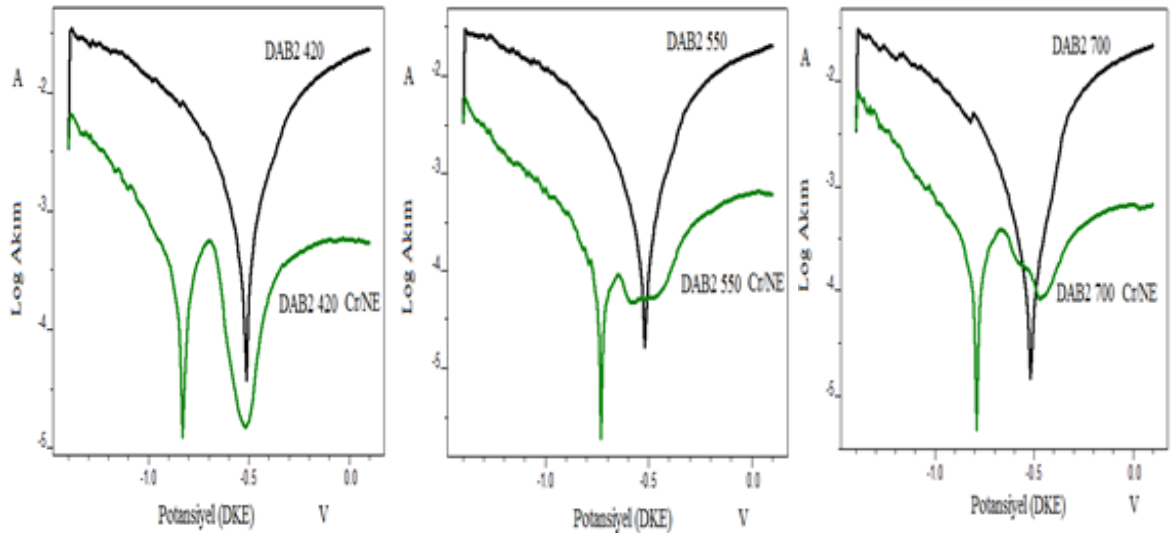


Şekil 7.79. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış DAB2 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.56. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB2 numunelerin Tafel eğri sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
DAB2 420 Cr/NE	-0,829	275,4	0,139	0,132	5,550	7,164
DAB2 550 Cr/NE	-0,714	934,2	0,230	0,181	4,069	7,196
DAB2 700 Cr/NE	-0,784	346,3	0,119	0,151	5,118	7,220

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin Tafel eğrileri Şekil 7.80'de görülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin tafel eğri sonuçları Çizelge 7.57'de ve kaplama etkinliği hesabı Çizelge 7.58'de verilmiştir.



a) b) c)

Şekil 7.80. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

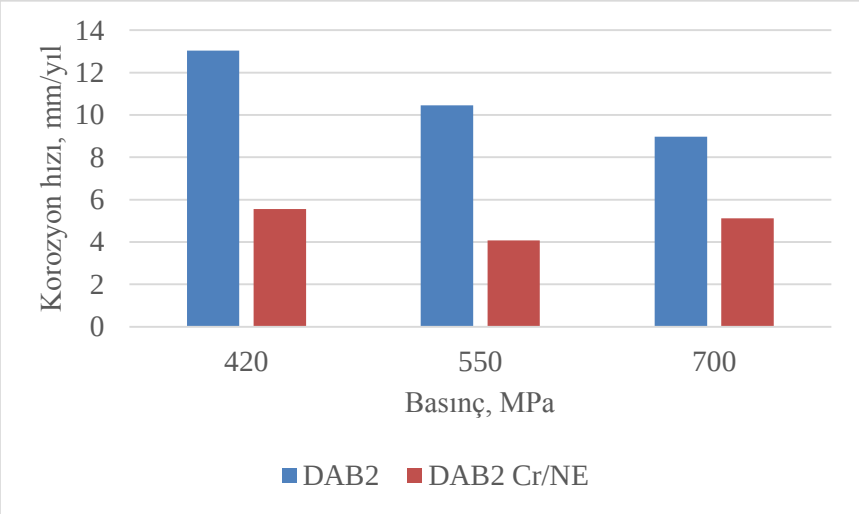
Çizelge 7.57. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2numunelerinin Tafel eğri sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a (V/dec)	β_k (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)
DAB2 420	-0,480	93,7	0,158	0,163	13,041
DAB2 420 Cr/NE	-0,829	275,4	0,139	0,132	5,550
DAB2 550	-0,509	142,8	0,155	0,214	10,452
DAB2 550 Cr/NE	-0,714	934,2	0,230	0,181	4,069
DAB2 700	-0,512	148	0,148	0,215	8,973
DAB2 700 Cr/NE	-0,784	346,3	0,119	0,151	5,118

Çizelge 7.58. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Kaplanmış DAB2 numunelerinin kaplama etkinliği

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	KE (%)	Alt Malzemeye Göre Korozyon Direnin kaç kat Arttığı
DAB2 420	13,041	57	2,3
DAB2 420 Cr/NE	5,550		
DAB2 550	10,452	61	2,56
DAB2 550 Cr/NE	4,069		
DAB2 700	8,973	43	1,7
DAB2 700 Cr/NE	5,118		

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon hızlarını gösteren grafik Şekil 7.81'de verilmiştir.



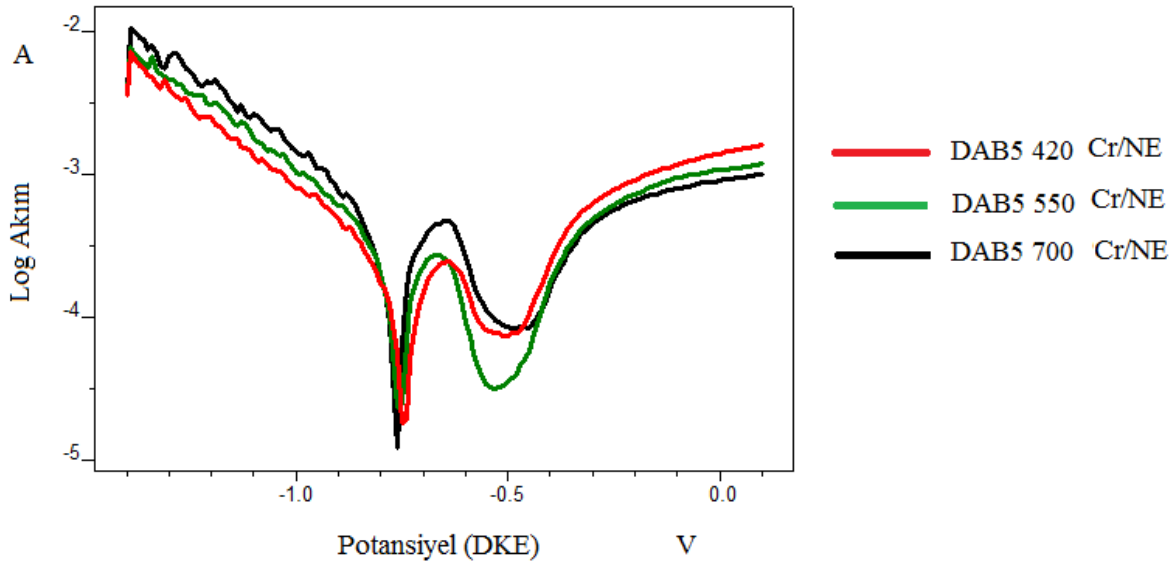
Şekil 7.81. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB2 numunelerinin korozyon hızı

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış numunenin katodik ve anodik dalları kaplanmamış numunelere göre daha aşağıdadır (Bkz. Şekil 7.80). Kaplama ana malzemenin korozyon direncini artırmıştır. DAB2 420, DAB2 550 ve DAB2 700 numunelerine ait Tafel eğrisinde (Bkz. Çizelge 7.57) korozyon potansiyelleri sırası ile -0,480, -0,509, -0,512 Volttur. Kaplanmış, DAB2 420 Cr/NE, DAB2 550 Cr/NE ve DAB2 700 Cr/NE numunelerinin korozyon potansiyelleri sırası ile -0,829, -0,714 ve -0,784 Volt olmuştur. Korozyon potansiyelinin negatif yöne kaymıştır. DAB2 Cr/NE numunelerinin, en yüksek korozyon hızı 420 MPa basınçta sıkıştırılan numune, en düşük korozyon hızı

550 MPa basınçla sıkıştırılan numuneler olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızları birbirine yakın değerde çıkmıştır. Kaplama etkinliği oranı en yüksek numune % 61 değeri ile DAB2 550 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplama etkinliği oranı en düşük numune % 43 değeri ile DAB2 420 Cr/NE numunesi olmuştur.

Kaplanmış *DAB5 numunelerinin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu*

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.82'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçlarını gösteren tablo Çizelge 7.59'da verilmiştir.

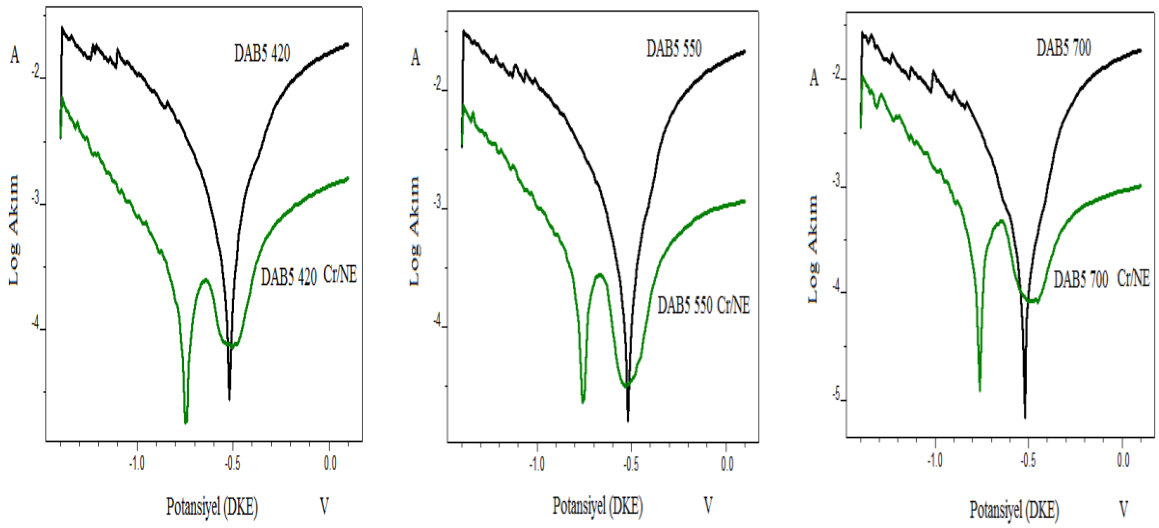


Şekil 7.82. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi

Çizelge 7.59. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde Kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel polarizasyon eğrisi sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	βa (V/dec)	βk (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)	Toz metal yoğunluk (g/cm^3)
DAB5 420 Cr/NE	-0,748	446,5	0,176	0,157	5,709	7,104
DAB5 550 Cr/NE	-0,768	324,8	0,234	0,135	5,051	7,108
DAB5 700 Cr/NE	-0,762	232,6	0,085	0,108	5,042	7,111

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB5 numunelerinin Tafel eğrileri Şekil 7.83' te görülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin tafel eğri sonuçları Çizelge 7.60'da ve kaplama etkinliği hesabı Çizelge 7.61'de verilmiştir.



a) b) c)

Şekil 7.83. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 toz metal numunelerin tafel eğrileri a) 420 MPa basınçla preslenmiş b) 550 MPa basınçla preslenmiş c) 700 MPa basınçla preslenmiş

Çizelge 7.60. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin Tafel eğri sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	βa (V/dec)	βk (V/dec)	Korozyon hızı (mm/yıl)
DAB5 420	-0,522	121,6	0,151	0,187	13,130
DAB5 420 Cr/NE	-0,748	446,5	0,176	0,157	5,709
DAB5 550	-0,501	154,9	0,139	0,225	9,030
DAB5 550 Cr/NE	-0,768	324,8	0,234	0,135	5,051
DAB5 700	-0,497	170,5	0,142	0,223	8,041
DAB5 700 Cr/NE	-0,762	232,6	0,085	0,108	5,042

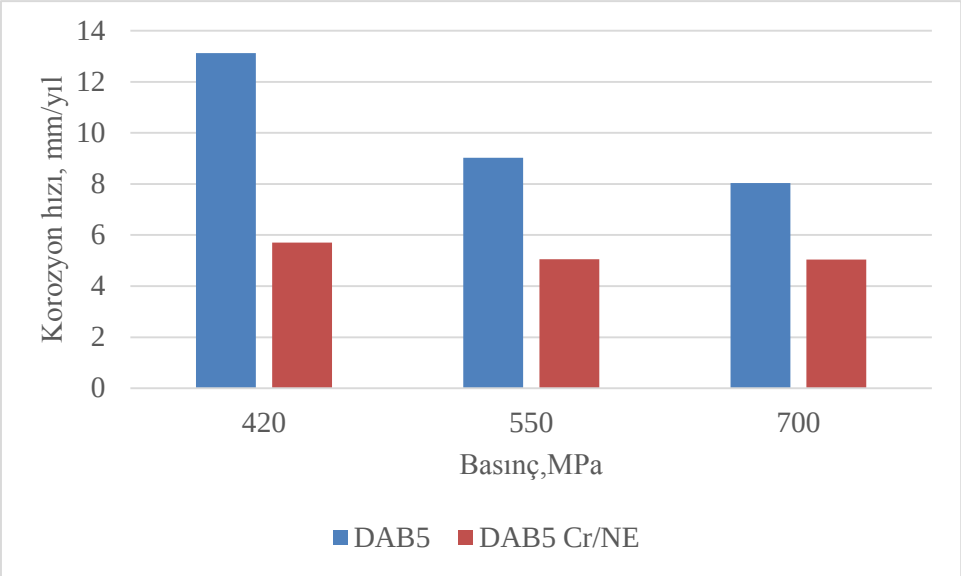
Çizelge 7.61. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin kaplama etkinliği

Numune kodu	Korozyon hızı (mm/yıl)	KE (%)	Alt Malzemeye Göre Korozyon Direnin kaç kat Arttığı
DAB5 420	13,130		
DAB5 420 Cr/NE	5,709	57	2,29

Çizelge 7.61 (devam) 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış DAB5 numunelerinin kaplama etkinliği

DAB5 550	9,030		
DAB5 550 Cr/NE	5,051	44	1,78
DAB5700	8,041		
DAB5 700 Cr/NE	5,042	37	1,59

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon hızlarını gösteren grafik Şekil 7.84'te verilmiştir.



Şekil 7.84. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış DAB5 numunelerinin korozyon hızı

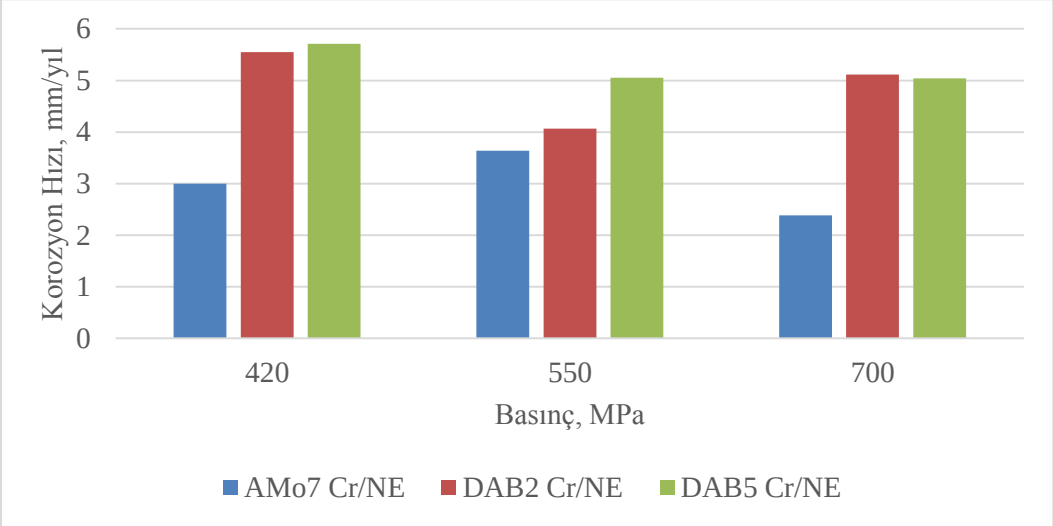
0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki kaplanmış numunenin katodik ve anodik dalları kaplanmamış numunelere göre daha aşağıdadır (Bkz. Şekil 7.83). Kaplama numunelerin korozyon direncini artırmıştır. DAB5 420, DAB5 550 ve DAB5 700 numunesine ait Tafel eğrisinde (Bkz. Çizelge 7.60) korozyon potansiyelleri sırası ile -0,522, -0,501, -0,497 Volttur. Kaplamadan sonra, DAB5 420 Cr/NE, DAB5 550 Cr/NE ve DAB5 700 Cr/NE numunelerinin korozyon potansiyelleri sırası ile -0,748, -0,768 ve -0,762 Volt olmuştur. Korozyon potansiyelinin negatif yöne kaymıştır. DAB5 Cr/NE numunelerinin, en yüksek korozyon hızı 420 MPa basınçta sıkıştırılan numune, en düşük korozyon hızı 550 MPa basınçla sıkıştırılan numuneler olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızları birbirine yakın değerde çıkmıştır. Kaplama etkinliği oranı en yüksek numune % 57 değeri

ile DAB5 420 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplama etkinliği oranı en düşük numune % 37 değeri ile DAB5 700 Cr/NE numunesi olmuştur.

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmamış toz metal numunelere ait korozyon hızı değerlerini gösteren tablo Çizelge 7.62'de ve grafiği Şekil 7.85'te görülmektedir.

Çizelge 7.62. 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış numunelerin Tafel eğrilerinin sonuçları

Numune kodu	Ekor (V)	Rp (Ohm)	β_a(V/dec)	β_k(V/dec)	Korozyon hızı mm/yıl
AMo7 420 Cr/NE	-0,765	862,3	0,186	0,156	3,012
DAB2 420 Cr/NE	-0,829	275,4	0,139	0,132	5,550
DAB5 420 Cr/NE	-0,748	446,5	0,176	0,157	5,709
AMo7 550 Cr/NE	-0,763	570,2	0,133	0,079	3,639
DAB2 550 Cr/NE	-0,714	934,2	0,230	0,181	4,069
DAB5 550 Cr/NE	-0,768	324,8	0,234	0,135	5,051
AMo7 700 Cr/NE	-0,732	930	0,335	0,122	2,382
DAB2 700 Cr/NE	-0,784	346,3	0,119	0,151	5,118
DAB5 700 Cr/NE	-0,762	232,6	0,085	0,108	5,042



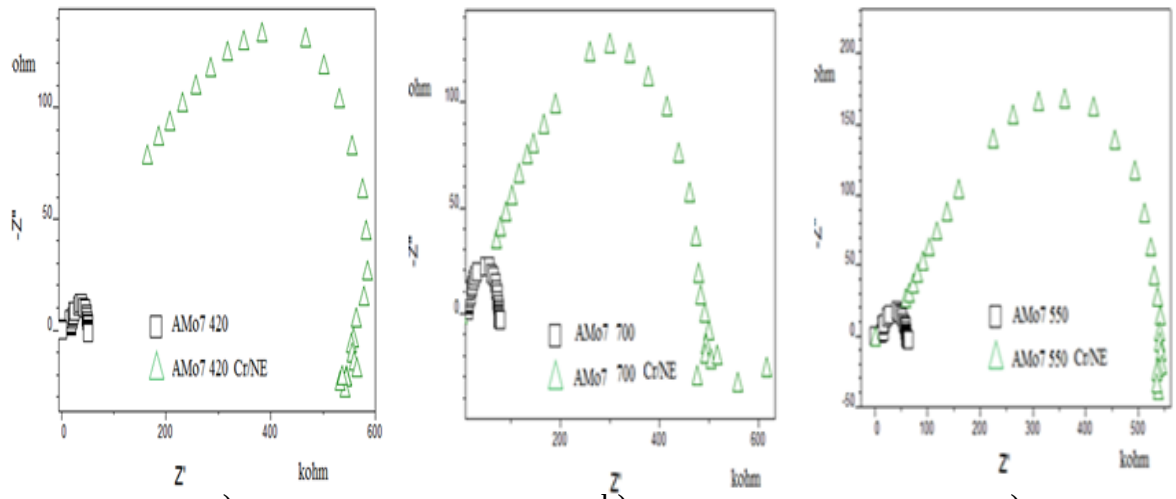
Şekil 7.85. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış numunelerin korozyon hızları

0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış numunelerin korozyon hızları 2,38 ile 5,71 mm/yıl değerleri arasında değişmiştir. Farklı basınçlarda ve kompozisyonlarda sıkıştırılan toz

metal numunelerin, Cr/NE kaplama sonrası korozyon dirençleri az miktarda birbirinden farklılık göstermiştir. Numunelerin basınçlara göre korozyon direnci grafiğinde bütün basınç değerlerinde en düşük korozyon hızı AMo7 Cr/NE numunelerine aittir. DAB2 ve DAB5 numunelerinin korozyon hızları benzer bulunmuş, AMo7'den yüksek bulunmuştur.

7.5.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde EIS ölçümü

Kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerine yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Şekil 7.86'da görülmektedir. EIS ölçüm sonuçları Çizelge 7.63'te verilmiştir.



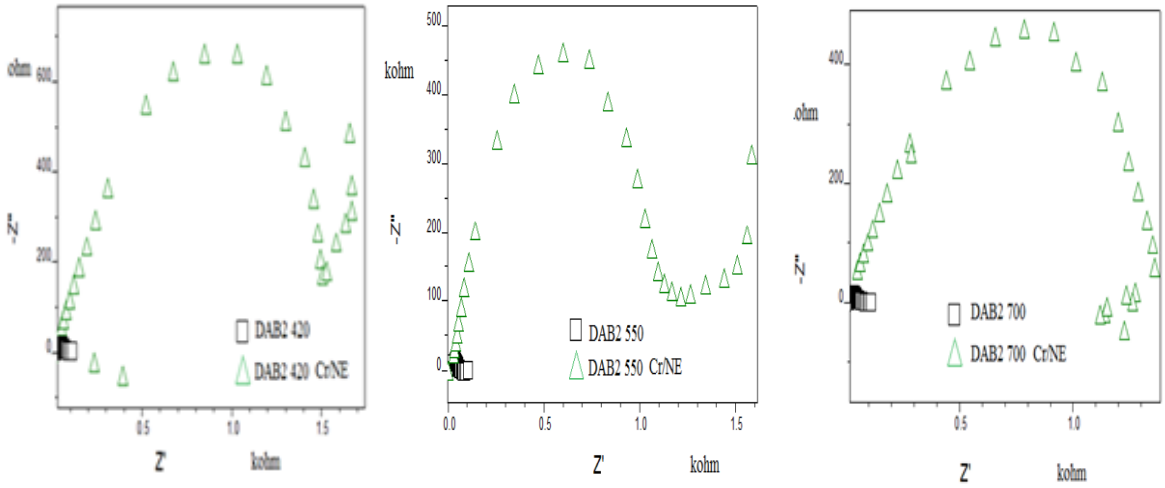
a) b) c)

Şekil 7.86. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış AMo7 numunelerinin EIS eğrileri

Çizelge 7.63. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde AMo7 numunelerinin EIS sonuçları

Numune kodu	Rp (Ohm)
AMo7 420	51,6
AMo7 420 Cr/NE	541
AMo7 550	60,0
AMo7 550 Cr/NE	538
AMo7 700	80,0
AMo7 700 Cr/NE	517

Kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerine yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Şekil 7.87'de görülmektedir. EIS ölçüm sonuçları Çizelge 7.64'te verilmiştir.



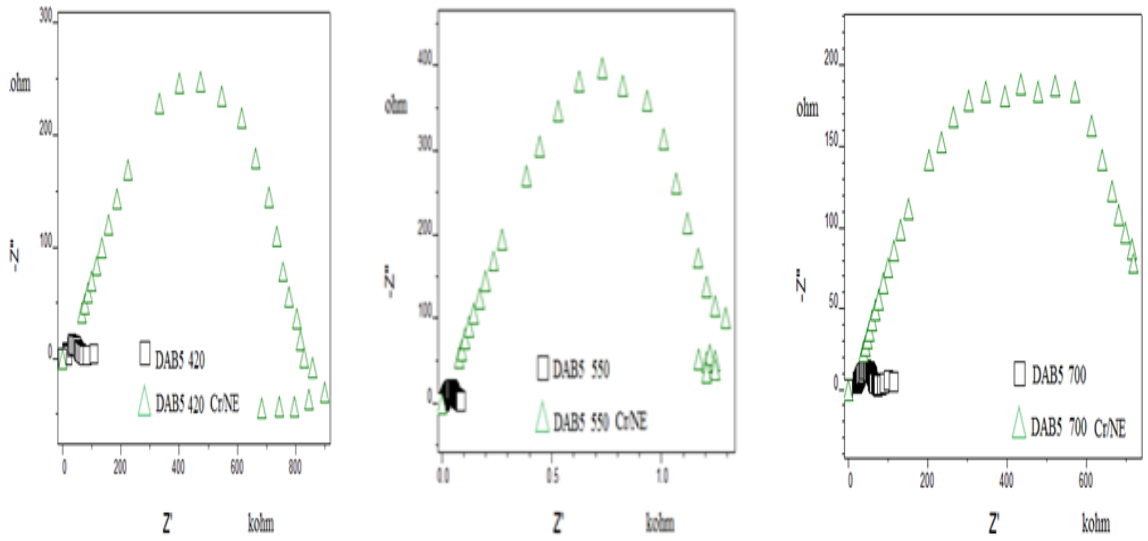
a) b) c)

Şekil 7.87. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB2 numunelerinin EIS eğrileri

Çizelge 7.64. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB2 numunelerinin EIS sonuçları

Numune kodu	Rp (Ohm)
DAB2 420	60
DAB2 420 Cr/NE	610,6
DAB2 550	60
DAB2 550 Cr/NE	1170
DAB2 700	80
DAB2 700 Cr/NE	910

Kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerine yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri Şekil 7.88'de görülmektedir. EIS ölçüm sonuçları Çizelge 7.65'te verilmiştir.



a) b) c)

Şekil 7.88. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış ve kaplanmamış DAB5 numunelerinin EIS eğrileri

Çizelge 7.65. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde DAB5 numunelerinin EIS sonuçları

Numune kodu	Rp (Ohm)
DAB2 420	60
DAB2 420 Cr/NE	610,6
DAB2 550	60
DAB2 550 Cr/NE	1170
DAB2 700	80
DAB2 700 Cr/NE	910

0,1M H_2SO_4 çözeltisinde yaklaşık 10 dakika süren deneyler sonucunda kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin EIS-Nyquist eğrilerine baktığımızda eğriler arasında boyutsal farklılık olduğu görülmektedir. Kaplamalı numunelerin eğrilerinde yarım daire çapları, kaplamasız numunelerin yarım daire çaplarından daha büyük değerdedir. Sonuç olarak kaplamalı numunelerin polarizasyon dirençleri, kaplamasız numunelerin polarizasyon dirençlerinden daha yüksek çıkmıştır. EIS sonuçları Tafel extrapolasyon sonuçlarını desteklemektedir. Kaplama etkin bir kaplama olmuştur ve numunelerin korozyon direnci artmıştır.

8. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, farklı kompozisyona sahip metal tozlarının üç farklı basınçta sıkıştırılması sonucu üretilen ve nano elmas takviyeli krom kaplanması yapılan numunelere, bir takım deneyler ve incelemeler yapılması ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Numunelerin yoğunluk değerleri 6,927 ile 7,220 g/cm^3 arasında değişmektedir. Bu tez çalışmasında kullandığımız her bir toz grubu için, sıkıştırma basıncının artması ile yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Aynı basınç gruplarında yoğunluğu en yüksek olan numunelerin 0,2 C katkılı Distaloy AB tozlarından üretilen numunelerde olduğu görülmüştür. Her bir malzeme grubu için basınç arttıkça toplam gözeneklilik oranlarının azaldığı gözlenmiştir. Toplam gözeneklilik oranın azalması Astaloy Mo tozundan üretilen numunelerde daha belirgin olmuştur. Aynı basınç gruplarında gözeneklilik oranı en düşük olan numunelerin 0,2 C katkılı Distaloy AB tozlarından üretilen numunelerde olduğu görülmüştür. Toplam gözeneklilik oranları ile yüzey gözenekliliği oranları benzer bulunmuştur.
2. Toz metal numune üretiminde uygulanan basınç değerinin artması ile sertliğin arttığı görülmüş, en yüksek sertlik değerlerine tüm numunelerde 700 MPa basınçta ulaşılmıştır. Toz metal numunelerine yapılan X-ışını difraksiyon analizinde, MoC oluştuğu görülmüştür. Numunelerin makro ve mikro sertliğini özellikle bu bileşiğin artırdığı düşünülmektedir. Makro sertlik değeri en yüksek numune 91,87 HRB değeri ile AMo7 700 numunesi olmuştur. Mikro sertlik değeri en yüksek 330 Hv ile yine AMo7 700 numunesi olmuştur. En yüksek sertlik değerine karbon, molibden ve Cu oranı fazla olan Astaloy Mo tozlarından üretilen numunelerde ulaşılmıştır.
3. Nano elmas takviyeli krom kaplanmış numunelerin kaplama yüzeyinden ölçülen mikro sertlik değerleri 950 HV ile 1169 HV arasındadır. En yüksek sertlik değeri 1169 HV ile DAB2 700 Cr/NE numunesinde bulunmuştur. En düşük mikro sertlik değeri 950HV ile AMo7 420 Cr/NE numunesinde bulunmuştur. Kaplanmış numuneler ile kaplanmamış numunelerin sertlik değerleri karşılaştırıldığında, kaplamanın en yüksek 4,9 kat ve en düşük 3 kat sertlik değerini artırdığı bulunmuştur. Bu tez çalışmasındaki kaplamaların sertlik değerleri, çelik üzerine uygulanan Cr/NE kaplamaların sertlik değerinin 1,2 katı bulunmuştur. Numunenin kesitindeki kaplamadan ölçülen sertlik değerlerinin, yüzeyde ölçülen sertlik değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı yüksek olan numunelerde, yüzey ile kesitte ölçülen sertlik değerleri

arasında daha fazla fark olduğu görülmüştür. En yüksek sertlik farkı 260 Hv ile DAB2 550 Cr/NE numunesinde olmuştur.

4. Kaplanmamış toz metal numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisinde pasifleştiği ve çukurcuk korozyonu oluştuğu görülmüştür. Dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden alınan sonuçlara göre, basınç ve kompozisyon farklılıklarının etkisi ile pasifleşme aralık değerlerinin ve çukurcuklaşma potansiyelinin az oranda değiştiği bulunmuştur. Çukurcuk potansiyelinin AMo7 numunesinde basıncın artması ile arttığı gözlenmiştir, yani basıncın artması ile çukurcuk korozyonuna karşı direnç artmıştır. DAB2 ve DAB5 numunelerinin küçük ve homojen gözenekli yapısı nedeniyle, çukurcuk potansiyeli daha yüksek olup, çukurcuk korozyonuna karşı direncin azda olsa AMo7 numunelerinden daha iyi olduğu görülmüştür. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden alınan sonuçlara göre pasifleşememişler, akım piki 0,1 mol NaCl çözeltisine göre daha yüksek bulunmuş, yani korozyon direncinin daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Toz metal numuneleri H_2SO_4 çözeltisinde kullanıma uygun değildir.
5. Kaplama ana metalden daha soy bir metaldir ve bariyer oluşturarak korozyona karşı malzemeyi korumaktadır. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmış numunenin kaplanmamış numuneye göre pik akım değeri azalmıştır ve bu durum korozyon direncinde artış olduğunu göstermektedir. Kaplanmış numunenin dönüşümlü polarizasyon eğrisinde ani akım artışı görülmemesi, bölgesel korozyona karşı korunduğunun bir göstergesidir. Kaplanmamış metalde çukurcuk korozyonu oluşmasına rağmen, kaplanmış metalde oluşmamıştır. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde ise ana malzemenin pasifleşememesine rağmen, kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrisinde görüldüğü gibi, pasifleşerek ana malzemeyi korozyondan koruduğu anlaşılmıştır. Dönüşümlü polarizasyon eğrisinde pasifleşme piki olduğu görülmüştür.
6. Kaplanmamış numunelerin, her bir numune grubunda basınç değerlerinin artması ile numunelerin korozyon direnci artmıştır. Tafel extrapolasyon ölçümüne göre 0,1 mol NaCl çözeltisinde korozyon direnci en yüksek numune AMo7 700 numunesi olmuştur. Buna göre AMo7 700 numunesinin değerleri E_{kor}= -0,899 V, Rp= 1600 ohm, r_{kor}= 0,564 mm/yıl olmuştur. En düşük korozyon direnci gösteren numune DAB5 420 numunesi olmuş, değerleri E_{kor}= -0,933 V, Rp= 700 ohm, r_{kor}= 1,672 mm/yıl olmuştur. X-ışını difraksiyon analizi ile bütün numunelerde tespit edilen ve mikro yapıda homojen dağıldığı bilinen Mo parçacıkları MoC oluşturmakta ve MoC

parçacıkları tane sınırlarına gömülmektedir. Sinterleme sırasında oluşan molibden karbür, korozyon direncini bu şekilde artırmaktadır. Buna göre ağırlıkça element yüzdesi diğerlerinden fazla olan AMo7 numunelerinin, uygulanan bütün basınç değerlerinde, Cu ve MoC (molibden karbür) oranın diğer numunelere göre yüksek olması ile korozyon direncini artırdığı düşünülebilir. MoC 'ün galvanik etkiyi azaltarak korozyon direncini artırdığı düşünülmektedir.

7. Kaplanmış AMo7 numunelerinde Tafel extrapolasyon ölçümüne göre, 0,1 mol NaCl çözeltisinde, kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %80 değeri ile AMo7 420 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplanmış DAB2 numunelerinde kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %90 değeri ile DAB2 550 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplanmış DAB5 numunelerinde kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %80 değeri ile DAB5 550 Cr/NE numunesi olmuştur. Buna göre kaplamalar toz metal parçaların korozyon direncini artırmıştır. Kaplama etkinliği en yüksek numune DAB2 550 Cr/NE numunesi olmuş, korozyon hızı r_{kor}= 0,121 mm/yıl, korozyon potansiyeli Ekor = -0,659 V olmuştur. Kaplama etkinliği en düşük numune DAB5 700 Cr/NE numunesi olmuş, korozyon hızı r kor = 0,610 mm/yıl, korozyon potansiyeli Ekor= -0,949 V olmuştur.
5. Kaplanmamış numunelerin Tafel extrapolasyonu ölçümüne göre 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde korozyon direnci en yüksek numune DAB5 700 numunesi olmuştur. Buna göre DAB5 700 numunesinin korozyon hızı r_{kor}= 8,04 mm/yıl, korozyon potansiyeli E_{kor}= -0,497 V bulunmuştur. Korozyon direnci en yüksek numune DAB5 700 numunesi olmuştur. Buna göre DAB5 700 numunesinin korozyon hızı r_{kor}= 8,04 mm/yıl, korozyon potansiyeli E_{kor}= -0,497 V bulunmuştur. Her bir numune grubunda basınç değerlerinin artması ile numunelerin korozyon direnci artmıştır. Düşük yoğunlukta gözenekler çok açıktır zamana bağlı olarak, gözeneklerde korozyon ürünleri birikmesi muhtemeldir ve yüksek yüzey alanı korozyon hızını artırmaktadır. Yüksek yoğunluğa sahip numunelerde gözenekler kapalıdır ve zararlı değildir.
6. Kaplanmış numunelerin 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki Tafel extrapolasyonu ölçümüne göre AMo7 numunelerinde kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %81 değeri ile AMo7 700 Cr/NE numunesi olmuştur. DAB2 numunelerinde kaplama etkinliği oranı en yüksek numune % 61 değeri ile DAB2 550 Cr/NE numunesi olmuştur. DAB5 numunelerinde kaplama etkinliği oranı en yüksek numune % 56 değeri ile DAB5 420 Cr/NE numunesi olmuştur. Kaplanmış numunelerin korozyon hızları birbirine yakın değerde bulunmuştur. En yüksek korozyon direnci AMo7 700 Cr/NE numunesinin

olmuş, korozyon hızı r_{kor} =2,38 mm/yıl değerindedir. En düşük korozyon direnci DAB5 420 Cr/NE numunesi olmuş, korozyon hızı r kor =5,71 mm/yıl değerindedir.

7. EIS test sonuçları Tafel extrapolasyon sonuçlarını desteklemektedir. Kaplanmış numunelerin EIS-Nyquist eğrileri ile kaplamamış numunelerin EIS-Nyquist eğrileri arasında boyutsal farklılık olduğu görülmektedir. Eğrilerde yarım daire çapları, kaplamasız numunelerin yarım daire çaplarından daha büyük değerdedir. Sonuç olarak kaplamalı numunelerin korozyon dirençleri, kaplamasız numunelerin korozyon dirençlerinden daha yüksek değerdedir. Kaplama etkin bir kaplama olmuştur.
8. Toz metal numunelerin gözeneklilik oranlarının değişmesi ile kaplanan malzeme miktarının değiştiği gözlenmiştir. Uygulanan bütün basınç değerlerinde en az kaplama malzemesi AMo7 Cr/NE numunelerine aittir. En çok kaplama miktarı DAB5 Cr/NE numunelerine aittir. AMo7 Cr/NE numuneleri ile DAB2 Cr/NE ve DAB5 Cr/NE numunelerinin kaplama miktarları arasında yaklaşık 0,1 g fark gözlenmiştir. Bu durum AMo7 numunelerinin yapısındaki büyük ve düzensiz şekilli gözeneklerin, daha az malzeme kaplanması ile ilişkilendirilebilir.
9. Elektrolitik yöntemle 45 A/dm^2 akım yoğunluğu ve 50ºC sıcaklıkta elde edilen parlak krom kaplamaların gözle muayenesi sonucunda istenilen özellikleri sağladığı görülmüştür. Kaplama yüzeylerinin SEM ile incelenmesi sonucu gözenek ve çatlak bulunduran homojen bir yapı görülmüştür. Bu yapı bahsedilen çalışma koşullarında beklenen bir durumdur. Yüksek iç gerilme sonucu oluşan mikro çatlaklar, ana malzemeye ulaşan veya ulaşmayan ince, derin ve geniş çatlaklar şeklinde çeşitlilik göstermektedir. Kaplamadaki Çatlak miktarı, derinliği ve genişliği korozyon direncini belirleyen bir faktördür. Kaplamaya takviye edilen nano elmasın, çatlak durdurucu özelliği ile, krom kaplamanın çatlak oranına, derinliğine ve genişliğine etki ettiği literatürde de belirtilmiştir. Ticari amaçlı yapılan Cr kaplamalara göre genel anlamda çatlak miktarının, genişliğinin ve derinliğinin azaldığı ve korozyon direncinin bu şekilde arttığı düşünülmektedir.
10. Kaplama yüzeyine yapılan EDS nokta analizlerinde nano elmas (NE) oranı ağırlıkça %4,95-% 14,95 değerleri arasında bulunmuştur. Kaplamalarda analiz edilen noktalara göre NE ağırlıkça yüzde değeri, farklılık göstermiştir. NE krom matrise gömüldüğü için SEM ile tam olarak görüntülememiştir. EDS yüzey alan analizlerinde, NE ağırlıkça yaklaşık %2,93 değerinde bulunmuştur. Kesit EDS analizlerinde, kaplama yüzeyinden 2-3 μm aşağısına kadar nano elmas piki gözlenmiştir. EDS analizlerinde

kaplama tabanına doğru NE gözlenememiş, dolayısıyla nano parçacıkların kaplama kesitinde, kaplama yüzeyinden tabanına doğru homojen dağılmadığı düşünülmektedir..

11. Kaplamalara yapılan X-ışını difraksiyon analizlerinde kompozit kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve işlemin yalnızca fiziksel boyutta olduğu, kimyasal bir değişim veya bileşim olmadığı bulunmuştur. Bütün numunelerin nano elmas ve krom kristallerinin düzlemleri aynı çıkmıştır. Değişen tek faktörün ana malzemedeki gözeneklilik ve kompozisyon olacak şekilde yapılan kaplamalarda, Cr kristal boyutu 21,1-46,9 nm arasında bulunmuştur. En düşük kristal boyutu DAB2 700 Cr/NE numunesinde, en büyük kristal boyutu AMo7 420 Cr/NE numunesinde hesaplanmıştır.
12. $1x1\mu m^2$ alanda yapılan yüzey morfolojisi çalışmaları neticesinde nano elmas takviyeli krom kaplamalar homojen ve düzgün yüzeylere sahiptirler. Kaplamaların yüzey pürüzlülüğüne etki eden parametrelerden en önemlileri ana malzeme yüzey pürüzlülüğü ve kaplamadaki nano elmas parçacıklarının miktarı olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışmasında, toz metal numune üzerine yapılan Cr/NE kaplamalarda, ana malzeme yüzey gözenekliliğinin az oranda değişmesi ile yüzey pürüzlülüğünün az oranda değiştirdiği görülmüştür. Paslanmaz çelik üzerine uygulanan Cr/NE kaplamaya göre daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir.

Çizelge 8.1. Toz metal numunelerin karakterizasyon sonuçları

Numune kodu	Toz Metal Parça Toplam G.O. (%)	Toz metal Parça Yüzey G.O.(%)	Toz metal Parça Makro Sertlik HRB	Toz metal Mikro Sertlik HV0,05	Toz metal 0,1 M NaCl Kor. hızı (mm/yıl)	Toz metal 0,1 M H_2SO_4 Kor. hızı (mm/yıl)
AMo7 420	12,263	13,621	87,69	300	1,029	15,310
DAB2 420	9,237	10,171	73,10	221	1,370	13,041
DAB5 420	9,804	10,742	79,88	280	1,672	13,130
AMo7 550	11,287	10,952	89,40	320	0,616	14,102
DAB2 550	8,832	9,785	78,21	245	1,249	10,452
DAB5 550	9,753	10,440	82,40	290	1,057	9,030
AMo7 700	9,299	9,743	91,87	330	0,564	12,711
DAB2 700	8,527	9,364	80,50	250	0,810	8,973
DAB5 700	9,715	10,291	87,50	300	0,744	8,041

Çizelge 8.2. Cr/NE kaplanmış numunelerin karakterizasyon sonuçları

Numune Kodu	Cr Kristal Boyutu (nm)	NE Kristal Boyutu (nm)	RMS (nm)	0,1 M NaCl Kor.Hızı (mm/yıl)	0,1 M H_2SO_4 Kor.Hızı (mm/yıl)	Kaplama Tane Büyüklüğü (µm)	Mikro Sertlik Değeri HV 0,05
AMo7 420 Cr/NE	46,9	37,6	3,72	0,209	3,012	7,5	950
DAB2 420 Cr/NE	29,8	56,0	4,01	0,551	5,550	0,7	1087
DAB5 420 Cr/NE	28,2	35,2	6,23	0,375	5,709	1,56	1109
AMo7 550 Cr/NE	30,9	35,4	3,42	0,384	3,635	8,44	976
DAB2 550 Cr/NE	33,4	69,9	4,86	0,121	4,069	6,09	1014
DAB5 550 Cr/NE	36,0	67,8	4,88	0,209	5,051	7,5	1094
AMo7 700 Cr/NE	33,9	37,2	4,50	0,422	2,382	10,5	983
DAB2 700 Cr/NE	21,1	41,4	4,14	0,492	5,118	2,08	1169
DAB5 700 Cr/NE	34,9	34,6	4,73	0,610	5,042	4,82	1112

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, farklı gözenek oranına ve farklı kimyasal kompozisyona sahip toz metal numunelerin ve bu numuneler üzerine yapılmış nano elmas takviyeli krom kaplamaların korozyona karşı davranışı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Toz metal numunelerde, her bir malzeme grubu için basınç arttıkça toplam gözeneklilik oranının azaldığı ve yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Toz metal numunelerinin her birine ait, toplam gözeneklilik oranı ile yüzey gözenekliliği oranı benzer değerdedir.
2. Toz metal numunelerine yapılan X-ışını difraksiyon analizinde, MoC bileşiğinin oluştuğu görülmüş, MoC 'ün numunelerin sertliğini artırdığı anlaşılmıştır.
3. Nano elmas takviyeli krom kaplaması ile ana malzemelerin sertlik değerleri artırılmış, en yüksek sertlik değeri, 1169$HV_{0,05}$ ölçülmüştür. Kaplanmış ile kaplanmamış numunelerin sertlik değerleri karşılaştırıldığında, kaplamanın ana malzemenin sertlik değerini en yüksek 4,9 kat ve en düşük 3 kat artırdığı bulunmuştur. Bu tez çalışmasında ölçülen sertlik değeri, Literatürde çelik üzerine uygulanan nano elmas takviyeli krom kaplamaların sertlik değerinin, 1,2 katı olmuştur.
4. Kaplama yüzeyine yapılan EDS nokta analizlerinde, nano elmas oranı ağırlıkça %4,95-% 14,95 değerleri arasında bulunmuştur. Kaplamalarda analiz edilen noktalara göre nano elmasın ağırlıkça yüzde değeri, farklılık göstermiştir. Numune kesitine yapılan çizgisel EDS analizinde, kaplamanın yüzeyinden 2-3 µm aşağısına kadar nano elmasa rastlanmıştır.
5. Korozyon testlerinde, dönüşümlü polarizasyon eğrilerine göre, 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış toz metal numunelerin pasifleştiği ve numunede çukurcuk korozyonu oluştuğu görülmüştür. Numunelerdeki MoC 'ün galvanik etkiyi azaltarak korozyon direncini artırdığı düşünülmektedir. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde ise numuneler pasifleşememiş, ölçülen akım değerlerinin yüksek olması nedeniyle toz metal numunelerinin H_2SO_4 çözeltisinde kullanıma uygun olmadığı anlaşılmıştır.
6. Her iki çözeltide de yapılan korozyon testlerinde kaplanmamış numunelerde, her bir numune grubu için basınç değerlerinin artması ile korozyon direnci artmıştır.
7. 0,1 mol NaCl çözeltisinde kaplanmamış metalde çukurcuk korozyonu oluşmasına rağmen, kaplanmış metalde oluşmamıştır. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisinde ise ana

malzemenin pasifleşememesine rağmen, kaplamanın pasifleşerek ana malzemeyi korozyondan koruduğu anlaşılmıştır.

8. Kaplanmış numunelerin 0,1 mol NaCl çözeltisindeki korozyon testinde, kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %90 değeri ile DAB2 550 Cr/NE numunesi, 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki korozyon testinde, kaplama etkinliği oranı en yüksek numune %81 değeri ile AMo700 Cr/NE numunesi olmuştur.
9. 0,1 mol NaCl çözeltisindeki, korozyon testinde kaplama ana malzemenin korozyon direncini en çok 10,3 kat, en az 1,2 kat artırmıştır. 0,1 mol H_2SO_4 çözeltisindeki, korozyon testinde kaplama ana malzemenin korozyon direncini en çok 5,3 kat, en az 1,7 kat artırmıştır.
10. Kaplamalara yapılan X-ışını difraksiyon analizlerinde kompozit kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve işlemin yalnızca fiziksel boyutta olduğu, kimyasal bir değişim veya bileşim oluşmadığı görülmüştür.
11. $1x1\mu m^2$ alanda yapılan yüzey morfolojisi çalışmaları neticesinde nano elmas takviyeli krom kaplamalar homojen ve düzgün yüzeylere sahip olup, paslanmaz çelik üzerine uygulanan Cr/NE kaplamaya göre daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir.

Sonraki çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır:

1. SEM analizleri ile kaplamada net olarak görülemeyen nano elmaslar transmisyon elektro mikroskopu (TEM) kullanılarak görülmeye çalışılabilir. Nano elmas (NE) takviyeli kaplama yüzeylerine ve kesitlerine X-ışını haritalama yapılabilir böylece bütün yüzeydeki ve kesitteki nano elmas dağılımı incelenebilir. Bu şekilde nano elmasın kaplama yüzeyine ve kesitine uniform dağılıp dağılmadığı hakkında yorum yapılabilir. Kaplamadaki nano elmas oranı, kaplama sonrası solüsyon incelenerek veya dalga boyu dağılım spektroskopisi (WDS) kullanılarak bulunabilir. Kaplamadaki NE oranının belirlenmesi ile solüsyona konulan elmas oranının ne kadarının kaplamaya geçtiği belirlenebilir. Bu sayede kaplama özellikleri iyileştirilip, malzeme israfı engellenebilir.
2. Yapılacak çalışmalarda, özellikle Astaloy Mo tozu ile üretilen numunelerin kaplama kalitesinin yükseltilmesi için, kaplama öncesi gözenekler polimer ile doldurulabilir.
3. Toz metal malzemeleri saf krom ile kaplanabilir ve nano elmas takviyeli krom kaplama ile korozyon direnci ve mekanik özellikleri karşılaştırılabilir. Böylece NE parçacıklarının mekanik özellik ve korozyon direncine etkisi daha iyi gözlemlenebilir.

4. Bu tez çalışmasında akım yoğunluğu, sıcaklık, kaplama süresi, karıştırma hızı, çözelti bileşim oranı, kaplama banyosuna katılan nano elmas oranı ve nano elmas boyutu aynı olacak şekilde toz metal numuneleri kaplanmıştır. Bu çalışma geliştirilerek toz metal numuneleri, parametreleri değiştirilen kaplama banyosunda kaplanabilir sertlik, korozyon ve aşınma direnci ölçülebilir ve optimum değerleri veren kaplama şartı seçilebilir.
5. Toz metal numunelerinde sertlik değeri ve korozyon direncini artıran MoC bileşiğinin malzemedeki oranı belirlenmeli, oluşumu tane sınırlarında görüntülenmelidir. MoC' ün galvanik etkiyi azaltarak korozyon direncini artırdığı düşünülmekte, yapılacak ek deneylerle korozyon direncini artırma mekanizması incelenmeli ve açığa kavuşturulmalıdır.
6. Kaplanmış numunelerdeki nano elmasın varlığı, sertlik ve korozyon direncini artırmıştır. Nano elmasın korozyon direncini fiziksel bir bariyer gibi davranarak artırmaktadır. Bunun yanında Cr kaplama ile galvanik etkileşimi sayesinde korozyon direncini artırdığı düşünülmektedir. Yapılacak ek deneylerle bu durum açıklığa kavuşturulabilir.
7. Korozyon deneyleri sonrası numune yüzeyleri SEM'de incelenerek korozyonun kaplama yüzeyine, gözeneklere ve çatlaklara etkisi incelenebilir.
8. Kaplamaların H_2SO_4 çözeltisinde pasifleştiği ve dönüşümlü polarizasyon eğrisinde pasiflik piki oluştuğu görülmüştür. Pasiflik pikinin oluşum mekanizmalarının araştırması yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Yousefpour, M. and Rahimi, A. (2014). Characterization and Selection of Optimal Parameters to Achieve The Best Tribological Performance of The Electrodeposited Cr Nanocomposite Coating. *Materials & Design*, 54, 382-389.

2. Kalpakjian, S. (2001). *Manufacturing engineering and technology* Pearson Education India, 485-502.

3. İnternet: Porosity. *Tel Aviv University* UrL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tau.ac.il%2F%7Echemlaba%2FFiles%2FElectrodeposition%2F13208_08.pdf&date=2015-07-02, Son Erişim Tarihi:02.07.2015.

4. İnternet: Low Alloys Ferrous Materials. *Powder Metallurgy Review* UrL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ipmd.net%2FIntroduction_to_powder_metallurgy%2FMaterials&date=2015-07-02, Son Erişim Tarihi:02.07.2015.

5. Groover, M. P. (2007). *Fundamentals of modern manufacturing: materials processes, and systems* John Wiley & Sons, 335-357.

6. Davis, J. R. (2001). *Surface engineering for corrosion and wear resistance* ASM international, 11-229.

7. İnternet: AB, H. *Iron and Steel Powders for Sintered Components*. UrL: http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.hoganas.com%2Fglobalassets%2Fmedia%2Fsharepointdocuments%2FBrochuresanddatasheetsAllDocuments%2FIron_and_Steel_Powders_for_Sintered_Components.pdf&date=2015-07-02, Son Erişim Tarihi: 02.07.2015.

8. Kaya, B. (2007). *Nano Kompozit Kaplama*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-116.

9. HöganasAB. (2011). *Höganas Handbook for Sintered Component Design and Mechanical Properties* İsveç: Höganas AB, 1-132.

10. Yılmaz, E. (2013). *Electroplated Coating of Cast Steel and Zamak Parts by Acidic Zinc Nickel*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara University İnstitute for Graduate Studies Inpure and Applied Sciences, İstanbul, 1-56.

11. Kılıç, G. (2013). *Sinter-Hardening Studies of Distaloy DH Powders with Varying Carbon Contents*, Yüksek Lisans Tezi The Graduate School Nnatural and Applied sciences of Middle East Technical University, Ankara, 1-56.

12. Özkan, S. (2011). *Elektrokimyasal Yöntemle Ni-SiC Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, 1-91

13. Cramer, S. D. and Covino, B. S. (2003). ASM Handbook Vol. 13 A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. *Materials Park, OH: ASM International, 2003*. , 400-650.

14. Etaat, M., Emamy, M., Ghambari, M., and Fadaei, E. (2009). Surface treatment and nickel plating of iron powder metallurgy parts for corrosion protection. *Materials & Design*, 30(9), 3560-3565.

15. Juneghani, M. A., Farzam, M., and Zohdirad, H. (2013). Wear and corrosion resistance and electroplating characteristics of electrodeposited Cr–SiC nano-composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(7), 1993-2001.

16. Küyükoğlu, M. (2010). *Ogzalat Tungustat Molibdat ve Fosfatın Saf Çinkonun Sulu Ortamdaki Korozyona Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Biliimleri Enstitüsü, Ankara, 1-81.

17. Sohi, M. H., Kashi, A. A., and Hadavi, S. M. (2003). Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings. *Journal of materials processing technology*, 138(1), 219-222.

18. S. Sarıtaş, M. Türker, and N. Durlu. (Editörler). (2007). *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Ankara: Türk Toz Metalurjisi Deneği Yayınları, 1-504.

19. Köksal, N. S., Çulha, O., Türkmen, İ., and Mol, A. Ö. *Zn-Co Kaplanmış Demir Esaslı Toz Metal Malzemelerdeki Korozyonun İncelenmesi* in *14. İnternational Materials Symposium*. 2012. Pamukkale Üniversitesi Denizli.

20. Kocabaş, M. (2012). *Elektrolitik Sertkrom Kaplanmış 1010 ve 1040 Çelik Yüzeylerin Nitrürlenmesi ve Nitrokarbürlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-109.

21. Alemdağ, Y. (2000). *Sıcaklık ve Akım Yoğunluğunun Sert ve Dekoratif Amaçlı Krom Kaplamaların Yapı ve Özelliklerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1-38.

22. Isakov, V. P., Lyamkin, A. I., Nikitin, D. N., Shalimova, A. S., and Solntsev, A. V. (2010). Structure and Properties of Chromium-Nanodiamond Composite Electrochemical Coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 46(5), 578-581.

23. Tikhonov, K., Burkat, G., Dolmatov, V. Y., and Orlova, E. (2007). Use of diamond stock in chromium plating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80(7), 1082-1086.

24. Mandich, N. and Dennis, J. (2001). Codeposition of nanodiamonds with chromium. *Metal Finishing*, 99(6), 117-119.

25. Šalak, A., Selecká, M., and Danninger, H. (2005). *Machinability of powder metallurgy steels* Cambridge Int Science Publishing, 1-352.

26. Atabay, E. N. (2011). *Havacılık Uygulamalarında Krom Kaplama Alternatiflerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1-113.

27. Gidikova, N., Cias, A., Petkov, V., Madej, M., Sułowski, M., and Valov, R. (2014). Wear Resistant Chromium Coatings Modified with Diamond Nanoparticles/Odporność Na Zużycie Ścierne Powłok Chromowych Modyfikowanych Nanocząstkami Diamentu. *Archives of Metallurgy and Materials*, 59(4), 1513-1516.

28. Matik, U. (2003). *Toz Metalurjisi İle Üretilmiş Demir Esaslı Parçaların*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 1-116.

29. Özkara, Ü. (2005). *Elektrolitik Nikel Kaplamanın Demir Esaslı TM Parçaların Yorulma Ömürlerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-95.

30. Koçanaoğulları, S. (2010). *Demir Esaslı Toz Metalürji ile Üretilmiş Parçalarda Alüminyum Kaplamanın Yüzey Özelliklerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 1-71.

31. Kandavel, T. K., Chandramouli, R., and Karthikeyan, P. (2012). Influence of alloying elements and density on aqueous corrosion behaviour of some sintered low alloy steels. *Materials & Design*, 40, 336-342.

32. Uygur, I. (2007). Fe-Cu-C Çeliklerine Mangan İlavenin Mekanik Özelliklere Etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22(3), 325-330.

33. Tubun, N. E. (2013). *Nanoelmas Takviyeli Akımsız Nikel-Bor Kaplamalar*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Tekinik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-50.

34. Lekka, M., Kouloumbi, N., Gajo, M., and Bonora, P. L. (2005). Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings. *Electrochimica Acta*, 50(23), 4551-4556.

35. Akasya, Ş. (2003). *Bir Toz Metal Çelikte Gözenek Miktarının Yorulma Çatlağı ile İlerlemesine Etkisinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-146.

36. Sarıtaş, S. *Toz Metal Çeliklerin Yorulma Özellikleri*. in *3 rd International Powder Metallurgy Conference, September*. 2002.

37. İnternet: School, H. P. *Sintered Iron-Based Materials* UrL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Friad.pk.edu.pl%2F%7Emnykiel%2Fiim%2FKTM%2FMP%2FDOWNLOAD%2Fpdf%2FCHAPT09.PDF&date=2015-07-02, Son Erişim Tarihi: 02.07.2015.

38. Köksal, N. S. and Taştan, F. (2008). Demir Esaslı TM Malzemelere Cu ve Ni İlavesi ile Mekanik Özelliklerin Değişimi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(1), 55-64.

39. Öge, A. M. (2013). *Demir Esaslı Astaloy Mo ve Distaloy DH Alaşımlarında Sinterleme ile Sertleştirme*, Yüksek Lisans Tezi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara 1-85.

40. Dlapka, M., Danninger, H., Gierl, C., and Lindqvist, B. (2010). Defining the pores in PM components. *Metal Powder Report*, 65(2), 30-33.

41. Doruk, M. (2014). *Metalik Malzemeler ve Korozyon* (1). Ankara: Korozyon Deneği, 1-500.

42. Üneri, S. (2011). *Korozyon ve Önlenmesi* Ankara: Korozyon Derneği, 1-431.

43. Asan, A. (2004). *Yumuşak Çelikler Üzerine Polipirol Kaplama Koşullarının Araştırılması ve Korozyondan Koruma Etkinliğinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstütisi, Ankara, 1-130.

44. Yılmaz, G. (2013). *Elektrokimyasal Yöntemle Nikel Ti-O_2 Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-70.

45. Kanani, N. (2004). *Electroplating: Basic Principles Processes and Practice* (1). The Netherlands: Elsevier, 1-213.

46. Bakan, E. (2011). *Elektrolitik Parlak Gümüş Banyolarının Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-127.

47. Çelik, K. (2006). *Elektrolitik Çinko Kaplama ve İşletme Parametrelerinin Kaplama Kalitesine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1-56.

48. Fontanesi, C., Giovanardi, R., Cannio, M., and Soragni, E. (2008). Chromium Electrodeposition From Cr (VI) Low Concentration Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(4), 425-436.

49. Martyak, N. M., McCaskie, J. E., Voos, B., and Plieth, W. (1997). Microcracks in Chromium Electrodeposits. *Journal of materials science*, 32(22), 6069-6073.

50. El-Amoush, A. S., Abu-Rob, A., Edwan, H., Atrash, K., and Igab, M. (2011). Tribological properties of hard chromium coated 1010 mild steel under different sliding distances. *Solid State Sciences*, 13(3), 529-533.

51. Tseluikin, V. N., *Deposition and Properties of Electrochemical Composites Coatings*, in *Electrodeposition, Properties Processes and Application*, S. Mohanty, Editor. 2012, Nova Science Publishers: Rusia. p. 23-37.

52. Callister, W. D. and Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* Wiley New York, 74-711.

53. Trethewey, K. R. and Chamberlain, J. (1995). Corrosion for science and engineering. 1-341.

54. Akin, N., Cetin, S. S., Cakmak, M., Memmedli, T., and Ozcelik, S. (2013). Effect of film thickness on properties of aluminum doped zinc oxide thin films deposition on polymer substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(12), 5091-5096.

55. De Oliveira, R., Albuquerque, D., Leite, F., Yamaji, F., and Cruz, T. (2012). *Measurement of The Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications* INTECH Open Access Publisher, 1-174.

56. Mazaheri, H. and Allahkaram, S. R. (2012). Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni–P–nano diamond composite coatings. *Applied Surface Science*, 258(10), 4574-4580.

57. Barbato , R. S., Ponce , F. J., Jara, V. M., Cuevas , S. J., and Egana , A. R. (2008). Study Of The Effect Of Temperature On The Hardness, Grain Size, And Yield In Electrodeposition Of Chromium On 1045 Steel. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53(1), 1429-1432.

58. Isakov, V., Lyamkin, A., Nikitin, D., Shalimova, A., and Solntsev, A. (2010). Structure and properties of chromium-nanodiamond composite electrochemical coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 46(5), 578-581.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİLGİLİ, Emine Zeynep
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 12.04.1981, Kars
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (506) 1033876
E-Posta : bilgilizeynep@hotmail.com

Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Makine Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi üniversitesi/Makine Mühendisliği	2004 (Onur Öğrencisi)
Lise	İncirli Süper Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2004-2006	TELMEK A.Ş.	Makine Mühendisi
2006-Devam Ediyor	TCDD	Makine Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Kitap okumak, gezilere katılmak, müzik dinlemek



GAZİ GELECEKTİR...