

Araştırma Makalesi / Research Article

Kam Mili Üretiminde Kullanılan AISI 4140 Çeliği ve Gri Dökme Demirlerde Mangan Fosfat Kaplanmanın Korozyon Davranışına EtkisiHabip KIRGEZEN¹, Tarık GÜN², Fatih KILIÇ²¹Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sivas, habip.krgzn@gmail.com²ESTAŞ Eksantrik San Ve Tic. A.Ş., Sivas,

Geliş Tarihi:09.05.2014 ; Kabul Tarihi:02.01.2015

Özet

Günümüzde, malzeme seçiminde kaplamalar önemli bir rol oynamaktadır. Sıcaklık, korozyon, oksidasyon ve aşınmanın olduğu uygulamalarda kaplama yapılması önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu çalışmada kam mili üretiminde kullanılan AISI 4140 çeliği ve gri dökme demirin mangan fosfat ile kaplanarak korozyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneilerde AISI 4140 çeliği ve gri dökme demir numunelerinin her birinin yarısı mangan fosfat kaplanmış diğer numuneler kaplanmamıştır. Korozi ortam olarak 25°C'de ve 70°C'de 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ ile hazırlanmış solüsyonlarla korozyon testi yapılmıştır. Deney numuneleri 180 dakika hazırlanan solüsyonlarda korozyona uğratılmıştır ve malzeme ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda yüksek sıcaklıklarda H₂SO₄ korozi ortamında ağırlık kayıpları daha fazla olmuştur ve mangan fosfat kaplamanın korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Korozyon; Mangan Fosfat Kaplama; AISI 4140 Çeliği; Gri Dökme Demir

Abstract

Nowadays, coverings plays an important role to the selection of material. Covering modified is provides important advantages which is temperature, corrosion, oxidation and erosion in applications. In this study were investigated which used in the production of camshafts steel of AISI 4140 and gray cast iron covered with manganese phosphate effect on the corrosion behavior. In experiments steel of AISI 4140 and gray cast iron manganese phosphate covered samples of each half and other samples were not covered. Corrosion test was performed which as corrosive environments with the solution prepared by at 25°C and at 70°C, 0,5 M HCl and 0,5 M H₂SO₄. Test samples the solutions prepared were subjected to corrosion in 180 minutes and material weight losses are calculated. As a result of studies at high temperatures H₂SO₄ weight loss was greater in corrosive environments and manganese phosphate covering was shown to improve the corrosion resistance.

Key words

Corrosion; Manganese Phosphate Coating; AISI 4140 steel; Grey Cast Iron

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1.Giriş

Fosfatlama, demir ve demir dışı alaşımların yüzey işlemleri ve son işlemleri için en yaygın olarak kullanılan ön işlem prosesidir. Prosesin ekonomik ve hızlı uygulanabilir oluşu ve mükemmel korozyon, adezyon ve aşınma direnci sağlayarak yağlayıcı özellikleri nedeniyle bu işlemin otomobil, makine ve teçhizat endüstrilerinde önemli bir yeri vardır.

Başlangıçta bu işlem, basit bir korozyon önleyici proses olmasına rağmen, fosfatlanan malzemelerin korozyon ve aşınma dirençlerini iyi derecede arttırması nedeniyle geleneksel yöntemlerin yerine geçmiştir. Farklı tipte kaplama çeşitleri ve gelişmiş korozyon, aşınma direnci gibi arzu edilen isteklere ulaşılması için çok sayıda değişiklikler/modifikasyonlar yapılmış olsa da fosfat kaplama hali hazırda otomobil, makine ve endüstriyel malzemelerde daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. (Narayanan,2005)

Mangan fosfat kaplamanın kullanım alanlarından biri de motor parçası olan kam milleridir. Kam milleri, üzerindeki özel profile sahip kam elemanları yardımıyla motorda emme ve ekzoz supaplarının uyumlu bir şekilde açılıp kapanmasını sağlar. Kam millerinin büyük çoğunluğu % 3,5-4 C içeren ve karbonun büyük kısmının küresel grafit olarak ayrıştığı GGG-50 dökme demirden yapılır. Bunun yanında çelikten ve yüzeyi sertleştirilmiş gri dökme demirden (chill) de üretilir. (Michalski *et al.*2000)

Totik'in yaptığı bir çalışmada çeşitli ısıl işlemlerden sonra AISI 4140 çeliğine mangan fosfat kaplamanın korozyon davranışı incelenmiştir. Kaplamadan önce, su verme ve tavlama işlemleri kaplama işlemi yapmak için hazırlanan yüzeylere uygulanmıştır. Çalışmasının sonucunda kaplama yapılan yüzeyde korozyon direncinin arttığı görülmüştür.

(Totik, 2004)

Bazı Mangan fosfat kaplamaların performansı ile

etkili fosfat bağlanması ve yağlayıcı (lubrikant) etkisinin doğru bir şekilde analiz etmek için sürtünme aşınma test işlemi uygulanmıştır. Aşınma direnci temel olarak farklı sıcaklıklar, konsantrasyonlar ve daldırma süreleri düşünülerek, bütün fosfatlama prosesinin temel adımları için analiz edilmiştir(yani yağ giderme, inceltme ve fosfatlama). Kolaylıkla tekrarlanabilen ve işlem parametrelerine son derece hassas olan ölçümler, mangan fosfat prosesinin objektif ve kolay optimizasyonuna imkân tanımaktadır. Hivart yapmış olduğu bu çalışmada, mangan fosfat kaplamaların aşınma direncini etkileyen metalurjik değişkenleri, sade karbonlu çeliklerin karbon içeriklerinin etkisi de hesaba katılarak araştırmış ve mangan fosfat kaplama işlemini optimize etmiştir.(Hivart, *et al.*1997)

Yavuz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada mangan fosfat kaplı gri dökme demirin yağlama koşulları altında aşınma davranışlarını incelemiş ve sınır yağlama koşullarını optimize etmişlerdir.(Yavuz ve ark. 2014)

2.Materyal ve Metot

Bu çalışmada kam mili üretiminde kullanılan AISI 4140 çeliğinin ve gri dökme demirin korozyon davranışlarına mangan fosfat kaplamanın etkileri farklı korozif ortamlar için araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan numunelerin kimyasal kompozisyonları tablo 1 ve 2 'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan gri dökme demiri kimyasal kompozisyonu.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
% Ağı	3,66	2,05	0,724	0,06	0,05	0,07	0,24	0,46

Tablo 2. Deneylerde kullanılan AISI 4140 çeliğinin kimyasal kompozisyonu.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
% Ağı	0,42	2,05	0,6	0,55	0,03	0,07	0,62

Deneylerde, kam mili üretiminde kullanılan AISI 4140 çeliği ve gri dökme demir malzemeleri kullanılmıştır. Söz konusu malzemelerden 10mm çapında 5 ± 0.1 mm kalınlığında 32 adet numune torna tezgahında işlenerek hazırlanmıştır. Deney numunelerinin yüzey kalitelerini arttırmak için 180 ve 400 grit'lik SiC zımpara ile parlatılmıştır.

Daha sonra numuneler saf su ve ardından da aseton ile yıkanıp kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan AISI 4140 çeliği numunelerinin 8 adeti ve gri dökme demir numunelerinin 8 adeti mangan fosfat kaplama ile kaplanmış ve Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan kaplamalı ve kaplamasız numuneler.

2.1. Mangan Fosfat Kaplama

8 adet gri dökme demir ve 8 adet 4140 çeliği numunelerine uygulanan mangan fosfat kaplama proses şartları Tablo 3'de açıklanmıştır. Mangan fosfat kaplama işlemi temel olarak dört kademedir oluşmaktadır. Bunlar; Yağ giderme, durulama, aktifleştirme, fosfatlama kaplamadır.

Mangan fosfat kaplama prosesinde ilk aşamada yıkama işlemi için iki adet yıkama banyosu hazırlanmıştır. Banyoları hazırlamak için RIDOLINE 7163CF/AR 10ml/L ve RIDOSOL 1561 1 g/L kullanılmaktadır. Numuneler her iki banyoda 9 dakika bekletilerek yağ ve kirinden arındırılmıştır. Yıkama işleminden sonra numuneler, saf su ile hazırlanmış durulama banyosuna alınarak bu banyoda 1 dakika bekletilmiş ve daha sonra aktifleştirme/aktivasyon banyosuna alınmıştır.

Aktifleştirme banyosu 10 g/L oranında FIXODİNE 5026 çözeltisi içerir. Numuneler oda sıcaklığında, aktifleştirme banyosunda 3 dakika bekletilmiştir. Aktifleştirme banyosu ile parça yüzeyi mangan fosfat kaplama için hazır hale gelmektedir. Aktifleştirme banyosundan sonra mangan fosfat kaplama işlemine geçilir. Mangan fosfat kaplama banyosu THERMOIL GRANODINE 117M çözeltisinden 6g/L çözelti saf suya koyularak 95°C sıcaklıkta banyo hazırlanmış ve numuneler burada 10 dakika bekletilmiştir. Ardından mangan fosfat kaplanmış numuneler yıkama banyosuna alınmış sonrasında korozyon dayanımı arttırmak için yağlama işlemi uygulanmıştır. Yağlama işleminden sonra mangan fosfat kaplama işlemi tamamlanmıştır.

Tablo 3. Mangan fosfat kaplama proses şartları

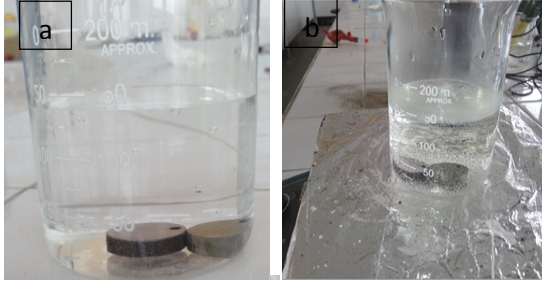
Yağ giderme (Degreasing)1	RIDOLINE 7163CF/AR 10 ml/L and RIDOSOL 1561 1g/L çözeltileri 60°C 9 dakika
Yağ giderme (Degreasing)2	RIDOLINE 7163CF/AR 10 ml/L and RIDOSOL 1561 1g/L 60°C 9 dakika
Durulama1 (Rinsing)	Saf su, oda sıcaklığı 1 dakika
Durulama2 (Rinsing)	Saf su, oda sıcaklığı 1 dakika
Aktifleştirme	FIXODİNE 5026 çözeltisi 10gr/L oda sıcaklığı 3 dakika
Fosfatlama	THERMOIL GRANODINE 117 M çözeltisi 90~95°C 10 dakika
Durulama (Rinsing)	Saf su, oda sıcaklığı
Yağlama (Lubrication)	Anticorit 340A(Korozyon direnci için yağlama, lubrikasyon işlemi)

2.2. Korozyon Deneyi

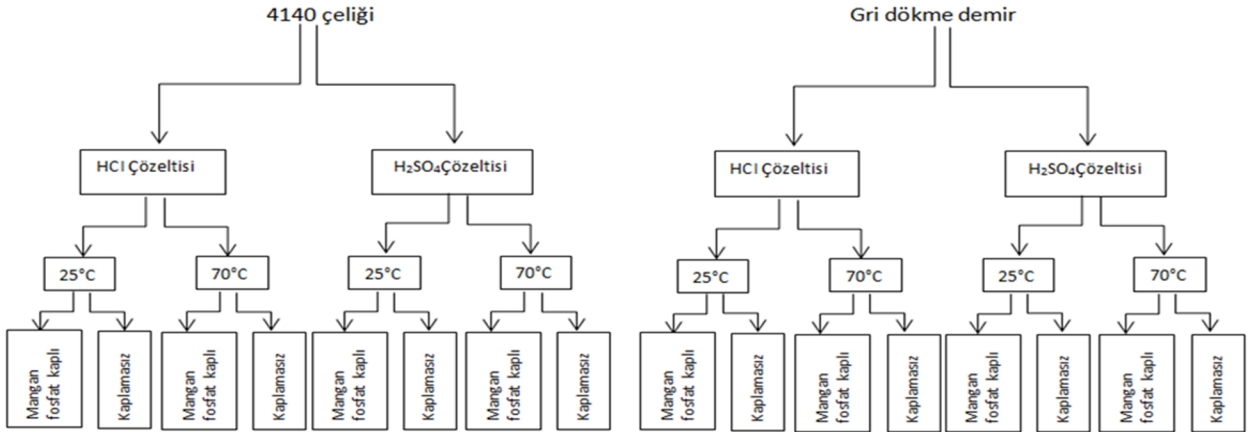
Deneylerde 8 adet mangan fosfat kaplı 4140 çeliği, 8 adet mangan fosfat kaplı gri dökme demir, 8 adet kaplamasız AISI 4140 çeliği ve 8 adet kaplamasız gri dökme demir numuneleri kullanılmıştır. Tüm numunelerin korozif ortamda ağırlık kayıplarını bulmak için ilk ağırlıkları 10^{-4} hassasiyette terazi ile ölçülmüştür. Korozyon deneyleri için 4 adet korozif ortam hazırlanmıştır. Aşındırıcı olarak HCl ve H₂SO₄ çözeltileri hazırlanmış, deney sıcaklıkları olarak 25°C ve 70°C seçilmiştir.

Deneyde ortalama ağırlık kaybı bulunabilmesi için deney şartları farklı olan her bir ortam için ikişer adet numune kullanılmıştır. Solüsyonlar hazırlanırken pH 1-1,5 aralığında 0,5 M olmasına dikkat edilmiştir. Deneyde kullanılan her bir behere yaklaşık 150 ml solüsyon konmuştur. Yapılan çalışmada deney şartları şöyledir: 0,5 M HCl ve H₂SO₄ 25°C ve 70°C dir. Her bir behere aynı özellikte ikişer adet numune atılmıştır. Beherlerde bulunan solüsyonları belirlenen sıcaklıklara çıkarabilmek için hot plate ısıtıcı tablalar kullanılmıştır.

Deney süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Deney süresince sıcaklık kontrolü termometre ile yapılmıştır. Şekil 2’de deney koşulları görülmektedir.



Şekil 2. a) 25°C’de gerçekleştirilen deney, b) 70°C’de gerçekleştirilen deney koşulları

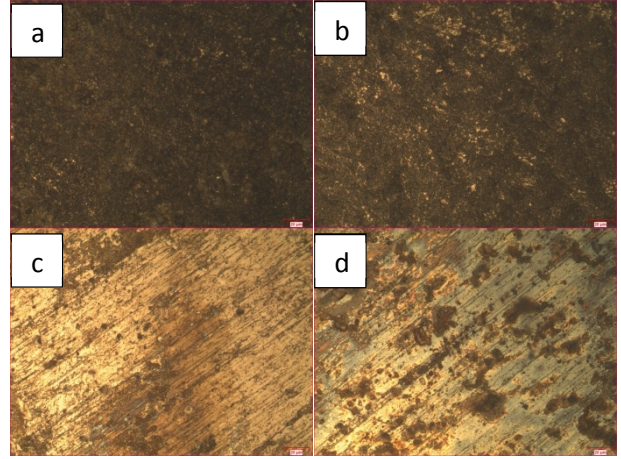


Şekil 3. Deneyel çalışmalarda gerçekleştirilen korozif ortamların şematik gösterimi

3. Bulgular

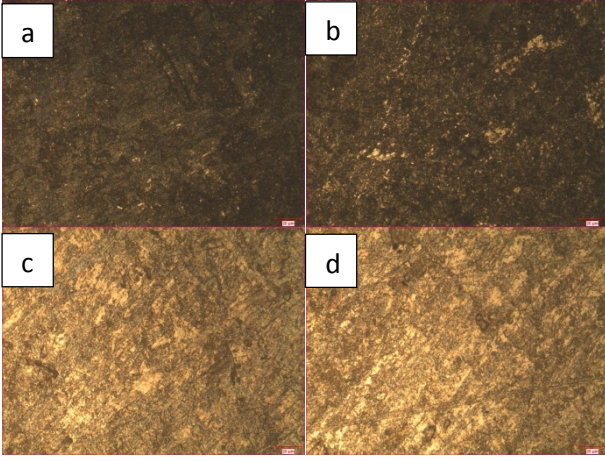
4 Farklı korozif ortamda korozyon testi yapılan mangana fosfat kaplı ve kaplamasız deney numunelerinin korozyon deneyi sonucunda yüzey

fotoğrafları Şekil 4-7’de verilmiştir.

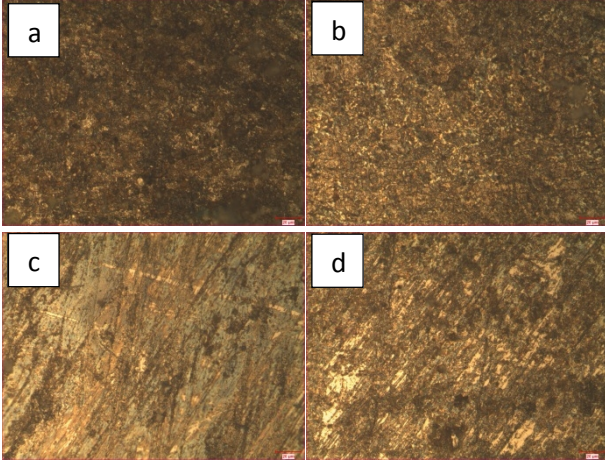


Şekil 4. a) AISI 4140 çeliği HCl-25°C Kaplamalı b) AISI 4140 çeliği HCl-70°C Kaplamalı c) AISI 4140 çeliği HCl-25°C Kaplamasız d) AISI 4140 çeliği HCl-70°C Kaplamasız korozyon testi sonucu yüzey fotoğrafları

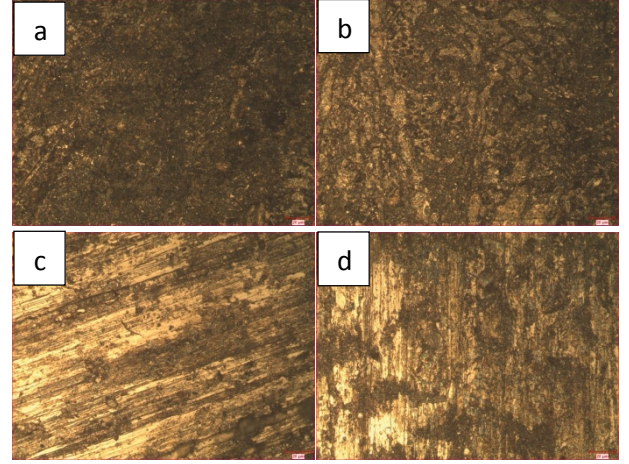
180 dakika sonunda her bir numune aşınmış yüzeylerinde oluşan korozyon ürünleri fırça ile temizlenip bir gün boyunca oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra 10⁻⁴ hassasiyetteki terazi ile numunelerin ağırlıkları ölçülmüştür. Ağırlık kaybı ölçüm değerleri, başlangıç ağırlık değerinden korozyon testi sonucunda tartılan değerler çıkartılarak tespit edilmiştir.



Şekil 5. a) AISI 4140 çeliği H_2SO_4 -25°C Kaplamalı b) AISI 4140 çeliği H_2SO_4 -70°C Kaplamalı c) AISI 4140 çeliği H_2SO_4 -25°C Kaplamasız d) AISI 4140 çeliği H_2SO_4 -70°C Kaplamasız korozyon testi sonucu yüzey fotoğrafları



Şekil 6. a) Gri dökme demir HCl-25°C Kaplamalı b) Gri dökme demir HCl-70°C Kaplamalı c) Gri dökme demir HCl-25°C Kaplamasız d) Gri dökme demir HCl-70°C Kaplamasız korozyon testi sonucu yüzey fotoğrafları



Şekil 7. a) Gri dökme demir H_2SO_4 -25°C Kaplamalı b) Gri dökme demir H_2SO_4 -70°C Kaplamalı c) Gri dökme demir H_2SO_4 -25°C Kaplamasız d) Gri dökme demir H_2SO_4 -70°C Kaplamasız korozyon testi sonucu yüzey fotoğrafları

AISI 4140 çeliği ve gri dökme demir numunelerinde korozyon deneyi sonucunda, mangan fosfat kaplı ve kaplamasız numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları tablo 4 ve 5’de verilmiştir.

Malzeme	Korozif Ortam	YüzeY işleMi	Sıcaklık (°C)	Deney no:	İlk ağırlık (gr)	Son ağırlık (gr)	Fark	Ortalama kayıp (gr)
AISI 4140 Çeliği	HCl	Mangan fosfat kaplı	25°C	1.	12,241	12,2343	0,0067	0,0045
				2.	12,1523	12,123	0,0293	
			70°C	1.	12,2412	12,2087	0,0325	0,0309
		2.		12,1523	12,123	0,0293		
		Kaplamasız	25°C	1.	12,1545	12,1265	0,028	0,0292
				2.	12,1768	12,1464	0,0304	
	70°C		1.	12,241	12,1328	0,1082	0,0564	
		2.	12,1328	12,1283	0,0045			
	H ₂ SO ₄	Mangan fosfat kaplı	25°C	1.	12,4385	12,4283	0,0102	0,0146
				2.	12,058	12,039	0,019	
			70°C	1.	12,0945	12,0452	0,0493	0,0517
		2.		12,4451	12,391	0,0541		
		Kaplamasız	25°C	1.	12,3979	12,3118	0,0861	0,0823
				2.	12,0377	11,9593	0,0784	
70°C	1.		12,2331	12,153	0,0801	0,0923		
	2.	11,9886	11,8841	0,1045				

Tablo 4.A AISI 4140 Çeliği korozyon deney sonuçları

Malzeme	Korozif Ortam	YüzeY işleMi	Sıcaklık (°C)	Deney no:	İlk ağırlık (gr)	Son ağırlık (gr)	Fark	Ortalama kayıp (gr)
Gri Dökme demir	HCl	Mangan fosfat kaplı	25°C	1.	10,838	10,8339	0,0041	0,0057
				2.	11,1287	11,1214	0,0073	
			70°C	1.	10,9656	10,9408	0,0248	0,0371
		2.		11,6147	11,5654	0,0493		
		Kaplamasız	25°C	1.	11,6496	11,6193	0,0303	0,0299
				2.	11,6822	11,6528	0,0294	
	70°C		1.	11,6177	11,5945	0,0232	0,0603	
		2.	11,641	11,5436	0,0974			
	H ₂ SO ₄	Mangan fosfat kaplı	25°C	1.	11,1067	11,1014	0,0053	0,0059
				2.	11,7987	11,7921	0,0066	
			70°C	1.	11,394	11,3742	0,0198	0,0279
		2.		10,7618	10,7259	0,0359		
		Kaplamasız	25°C	1.	11,7272	11,6556	0,0716	0,0562
				2.	11,5844	11,5436	0,0408	
70°C	1.		11,7272	11,6542	0,073	0,0684		
	2.	11,7927	11,7289	0,0638				

Tablo 5. Gri dökme demir korozyon deney sonuçları

4. Tartışma ve Sonuçlar

*Mangan fosfat kaplı AISI 4140 çeliği numuneleri HCl korozif ortamında kaplamasız numunelere göre yaklaşık 2-3 kat daha az korozyona uğramıştır.

*Mangan fosfat kaplı AISI 4140 çeliği numuneleri H₂SO₄ korozif ortamında kaplamasız numunelere göre yaklaşık 3-4 kat daha az korozyona uğramıştır.

*Mangan fosfat kaplı gri döküm numunelerinde HCl korozif ortamında kaplamasız numunelere göre 2-4 kat daha az korozyona uğramıştır.

*Mangan fosfat kaplı gri döküm numunelerinde H₂SO₄ korozif ortamında kaplamasız numunelere göre yaklaşık 3-9 kat korozyona uğramıştır.

*H₂SO₄ korozif ortamında gerçekleştirilen deneylerde meydana gelen ağırlık kayıpları 25°C ve 70°C'lerde HCl korozif ortamına göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

*H₂SO₄ ve HCl korozif ortamlarında gerçekleştirilen deneylerde 70°C'deki ağırlık kayıpları 25°C'de meydana gelen ağırlık kayıplarına göre daha fazla olmuştur.

*H₂SO₄ korozif ortamında AISI 4140 çeliğinin gri dökme demire göre ağırlık kaybı daha fazla olmuştur.

Ancak HCl korozif ortamında gri dökme demir numunelerinde ağırlık kaybı daha fazla olmuştur.

*Deneyler sonucunda mangan fosfat kaplamasının, kam mili malzemesi olan AISI 4140 çeliği ve gri döküm malzemelerindeki korozyon direncini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

*Yapılan çalışma sonucunda AISI 4140 çeliğinde ve gri dökme demirlerde meydana gelen farklı miktarlardaki ağırlık kaybı malzemelerin kompozisyonlarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

*Ayrıca farklı kompozisyonlarda bulunan C ve P yüzdesi korozif ortamlarda farklı miktarlarda ağırlık kayıpları olmasına sebep olmuştur.

*Ayrıca gri dökme demirin mikroyapısında bulunan grafitlerin korozyondan kaynaklı malzeme kayıplarına yol açtığı sonucuna varılmıştır.

*Çalışmada özellikle seçilen 70°C sıcaklık motor parçalarının çalışma sıcaklığına yakın bir sıcaklık

olması ve bu sıcaklığa çıkılması nedeniyle HCl ve H₂SO₄ de meydana gelen kimyasal bozulmalar oldukça arttığı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

Narayanan, S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings a review. *National Metallurgical Laboratory, Madras Centre CSIR, Complex, Taramani, Chennai-600 113, India.* (2005)

MICHALSKI J., Marszalek J., Kubiak K., An experimental study of diesel engine cam and follower wear with particular reference to the properties of the materials. *Wear, 240, 168-179, (2000).*

Totik, Y., The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments. *Surface & Coatings Technology 200 2711 – 2717. (2006)*

Hivart, P., Hauw, B., Bricout, J. P., Oudin J., 1997. Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions. *Tribology International Vol. 30, No. 8, pp. 561–570, (1997.)*

Hivart, et al., 2003. Numerical identification of bulk behavior law of manganese phosphate coatings. *Comparison with tribological properties, J. Coat. Technol. 75 (942) 37–44. (2003)*

Oyamada, T., Inoue, Y., 2003. Evaluation of the wear process of cast iron coated with manganese phosphate, *Tribol. Trans. 46 (1) 95– 100. (2003)*

Yavuz, P., Yeşilçubuk, A. S., Kazmanlı, K., Ürgen, M., Tribological Behaviour of Manganese Phosphate Coating on Gray Cast Iron in Boundry Lubrication Regime, *2.Uluslararası Yüzey İşlemleri Sempozyumu (2014)*