



Emre Deniz Yalçın
Aykut Çanakcı

Karadeniz Teknik University, Trabzon-Turkey
emredenizyalcin@ktu.edu.tr; aykut@ktu.edu.tr

DOI	http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2018.13.2.2A0145	
ORCID ID	0000-0001-9691-1017	0000-0001-5244-6467
CORRESPONDING AUTHOR	Emre Deniz Yalçın	

TOZ METALURJİSİ YÖNTEMIYLE ÜRETİLEN ZA27/GRAFEN NANOKOMPOZİTLERİN KOROZYON DAVRANIŞI

ÖZ

Çalışmada ZA27 matris alaşımının grafen nanolevha ile takviyelendirilen nanokompozitler toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiştir. Grafen nanolevha takviyeleri ağırlıkça %0-%1-%2-%3 oranlarında katılarak kompozit toz karışımları hazırlanmıştır. Kompozit toz karışımları bilyeli öğütücü kullanılarak mekanik alaşımlamaya tabi tutulmuştur. Mekanik alaşımlama yapılan kompozit toz karışımlarından 435°C'de 500MPa basınç altında sıcak preslemeyle nanokompozitler üretilmiştir. Üretilen nanokompozitlerin içyapıları ve korozyon davranışı incelenmiştir. Korozyon deneyleri %3.5 NaCl çözeltisinde potansiyel-dinamik korozyon ünitesinde gerçekleştirildi. Artan grafen nanolevha miktarıyla nanokompozitin korozyon direnci artışı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: ZA27 Alaşımı, Grafen Nanolevha,
Toz Metalurjisi, Korozyon, Nanokompozit

CORROSION BEHAVIOR OF ZA27/GRAFEN NANOCOMPOSITES PRODUCED BY POWDER METALLURGY

ABSTRACT

In this study, nanocomposites reinforced with graphene nanosheet of ZA27matrix alloy were produced by powder metallurgy method. Composite powder mixtures were prepared by adding graphene nanosheet reinforcements 0%-1%-2-3% by weight. The composite powder mixtures were mechanically alloyed using a ball mill. Nanocomposites were produced by hot pressing under pressure of 500MPa at 435°C from mechanical alloyed composite powder mixtures. Microstructure and corrosion properties of these nanocomposites was investigated. Corrosion tests were carried out in a potential-dynamic corrosion unit in a 3.5% NaCl solution. The results indicated that increasing the amount of graphene nanosheet increased the corrosion resistance of the nanocomposite.

Keywords: ZA27 Alloy, Graphene Nanosheet, Powder Metallurgy,
Corrosion, Nanocomposites

How to Cite:

Yalçın, E.D. ve Çanakcı, A., (2018). Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen ZA27/Grafen Nanokompozitlerin Korozyon Davranışı, *Technological Applied Sciences (NWSATAS)*, 13(2):157-164, DOI:10.12739/NWSA.2018.13.2.2A0145.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Özellikle II. Dünya Savaşı sırasında geleneksel yatak malzemesi tedarikinde ortaya çıkan zorluklar nedeniyle kaymalı yatak üretiminde kullanılmaya başlanan çinko-alüminyum-bakır alaşımları geliştirilmiştir. Savaş sonrası dönemde söz konusu alaşımların geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda çinko esaslı alaşımların beyaz metal, pirinç, bronz ve dökme demir gibi geleneksel yatak alaşımlarına göre daha iyi aşınma direnci sergilediği gözlemlenmiştir. Günümüzde, çinko esaslı alaşımlar geleneksel yatak malzemelerinin yerini almışlardır [1]. Çinko esaslı alaşımlara kendisini oluşturan elementlerin etkinliğinin ortaya konulması ve üstün özelliklerinden dolayı gelişen ve yükselen endüstride hiçbir zaman değerini kaybetmemişlerdir (Tablo 1 ve Tablo 2).

Tablo 1. Çinko esaslı bazı alaşımların kimyasal bileşimleri [2]
(Table 1. Chemical composition of some zinc based alloys)

Alaşım	Bileşim Oranı (% ağırlık)						
	Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Ni	Zn
Zamak 3	3.5-4.3	0.25	0.02-0.05	0.1	0.005	-	Kalan
Zamak 5	3.5-4.3	0.75-1.25	0.03-0.08	0.07	0.005	-	Kalan
Zamak 7	3.5-4.3	0.25	0.005-0.02	0.1	0.003	0.005-0.02	Kalan
ZA-8	8.0-8.8	0.8-1.3	0.015-0.03	0.07	0.004	-	Kalan
ZA-12	10.5-11.5	0.5-1.25	0.015-0.03	0.1	0.004	-	Kalan
ZA-27	25.0-28.0	2.0-2.5	0.01-0.02	-	0.004	-	Kalan

Tablo 2. Çinko esaslı bazı alaşımların fiziksel özellikleri [3]
(Table 2. Physical properties of some zinc based alloys)

Alaşım	Fiziksel Özellikler				
	Yoğunluk (kg/m ³)	Katılma Aralığı (°C)	Isıl Genleşme Katsayısı (µm/m°C)	Isıl İletkenlik Katsayısı (W/m°C)	Elektriksel İletkenlik Katsayısı (%IACS)
Zamak-3	6600	387-381	27.4	113	27
Zamak 5	6700	386-380	27.4	109	26
Zamak 7	6600	387-381	27.4	113	27
ZA-8	6300	404-375	23.3	115	28
ZA-12	6000	432-377	24.2	116	28
ZA-27	5000	484-376	26.0	126	30
SAE-40 Pirinci	8500	1010-855	18	72	15
SAE-660 Bronzu	8830	975-855	18	59	12
Kır Dökme Demir	7300	1260-1090	11.9	45	6

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

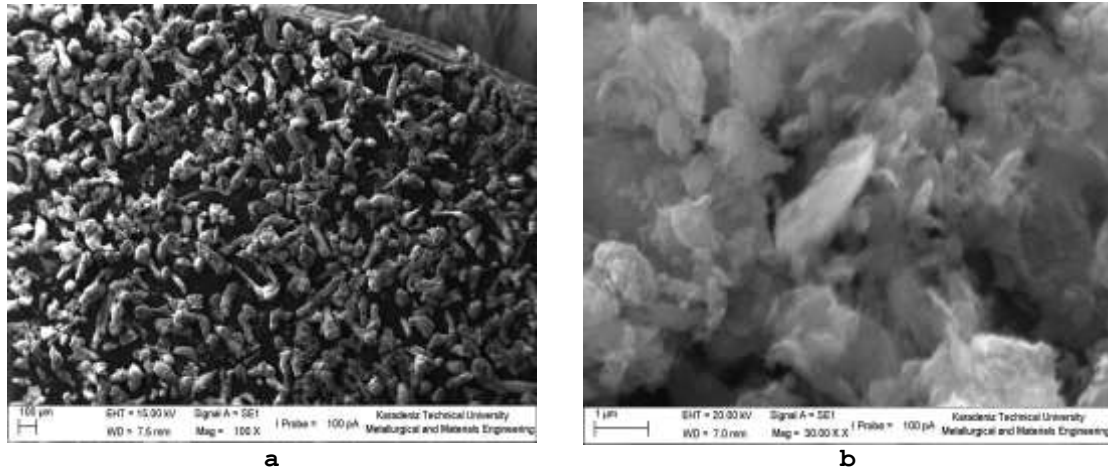
Yapılan araştırmalarda çinko esaslı alüminyum ve bakır alaşımlarının geleneksel yatak alaşımlarına göre daha üstün performans sağladığı görülmüştür. Bu alaşımların en önemli avantajları yüksek özgül mukavemet, yüksek aşınma dayanımı, yağsız koşullarda çalışabilme, düşük sürtünme katsayısı, kolay ve ekonomik üretim, sert parçacıkları bünyeye alabilme, sessiz çalışma ve yetersiz yağlama koşullarında bile ideal tribolojik davranış sergilemeleridir. Ancak çinko esaslı alaşımların en önemli dezavantajı ergime sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı çalışma sıcaklıklarının oldukça sınırlı kalmasıdır [4 ve 5]. Ayrıca çinko esaslı alaşımların mekanik ve tribolojik (sürtünme, aşınma ve yağlama) özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda yetersiz kalması yeni alternatif malzeme grubu olarak kompozit (metal matrisli kompozitler, hibrit kompozitler, nanokompozitler, hibrit nanokompozitler) malzemelerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [6 ve 7]. Grafen malzemesinde elektronların bağımsız bir hızla kütleleri yokmuşçasına hareket edebilmeleri grafene

olağanüstü üstün elektriksel özellikler kazandırmaktadır. Grafen elektron hareketliliği oda sıcaklığında $200.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 'a kadar çıkabilmektedir. Bu eşsiz ısı, mekanik ve elektronik özellikleri grafeni birçok uygulama alanında geleceği parlak alternatif bir malzeme haline getirmektedir.

Grafen takviyeli kompozitlerle ilgili yapılan çalışmalar grafen nanolevhaların grafen partiküllerine göre daha yüksek iletkenlik sağladığını ortaya koymuştur. Bunun nedeni nanolevhaların iletim köprüsü oluşturma yeteneğinin grafen partiküllerine göre daha iyi olmasıdır [8]. Grafenin etkileyici mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinden dolayı kompozit malzemeler için son yıllarda takviye olarak büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, üstün özellikler (yüksek gerilme mukavemeti (130GPa) ve yüksek Young modülü (0.5-1 TPa) nedeniyle grafen ideal bir takviye oluşturacağından son zamanlarda grafenin takviyeli nanokompozitlerde kullanımı artmıştır [9]. Bobic ve arkadaşlarının çalışmasında [10], sodyum klorür çözeltisi içinde kompozit dökümle üretilen ZA27/SiCp kompozitlerinin yüzey görünümü ve mikroyapı üzerindeki korozyon etkisini incelendi. Çalışmada ZA27 matrisindeki SiC partikülü oranı arttıkça korozyon hızı artmıştır. Sonuç olarak, farklı metal matris kompozitlerinin korozyon davranışı literatürde incelenmiştir. Bununla birlikte, nanographene içeriğinin ZA27/nanographene kompozitlerinin korozyon davranışları üzerindeki etkisi araştırılmamıştır. Bu çalışmamızda (a) Mekanik öğütme ve sıcak presleme kullanarak ZA27/nanografen nanokompozitlerin toz metalurjisi yöntemiyle üretilmesi, (b) nanographen içeriğinin ZA27/nanografen nanokompozitlerin korozyon davranışını üzerine etkilerinin araştırılmasıyla ilgili çalışmaların yapılması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

Çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan ZA27 alaşımının yoğunluğu $5\text{gr}/\text{cm}^3$ 'tir. Takviye fazı olarak kullanılan grafen nanolevhaları saflığı %96-99 iken ortalama levha kalınlığı 50-100nm uzunluğu $5\mu\text{m}$ 'tir. ZA27 ile grafen nanolevha malzemelerinin morfolojik görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü üzere ZA27 tozları düzensiz ve ligament (yumru) şeklinde iken grafen tozları levha şeklindedir.



Şekil 1. ZA27 ve grafen tozlarının SEM görüntüleri (a) ZA27, (b) Grafen nanolevha
(Figure 1. SEM images of ZA27 and graphene powders (a) ZA27, (b) Graphene nanosheet)

ZA27 alaşımının kimyasal bileşimi %27.2Al, %2.01Cu, %0.02Mg, kalanı Zn şeklindedir. Kompozitlerin toz karıştırma işleminde Retsch PM 100 markalı planet tipi bilyeli öğütücü kullanılmıştır (Şekil 2a). Toz karıştırma işlemi argon atmosferi altında, oda sıcaklığında ve 400 dev/dak öğütme hızında 15 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Proses kontrol katkısı (PCA) olarak çinko stearat ilave edilmiştir. Öğütme işlemin amacı grafen nanolevha tozlarının ZA27 matris içerisine homojen dağıtılmasını sağlamaktır. Öğütme işleminde; 250ml hacminde tungsten karbür değirmen haznesi ve 10mm çapında bilyeler kullanılmıştır. Bilye/toz ağırlık oranı 5:1 olarak seçilmiştir. Öğütülmüş kompozit toz karışımları sıcak iş takım çeliği kalıbı içerisine yerleştirilip 500MPa ve 435°C'de 3 saat sıcak preslenmeye tabi tutulmuştur (Şekil 2b). Çinko stearat kalıp yağlayıcısı olarak da kalıp yüzeylerine sürülmüştür. Kompozitlerin mikro yapı incelemelerinde SEM kullanılmıştır. ZA27/grafen nanolevha nanokompozit numunelerinin korozyon dayanımlarını belirlemek için potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmıştır (Şekil 3). Korozyon numuneleri ilk olarak çapı 2mm olacak şekilde yüzeyinden delinmiştir. Elektron akımını sağlamak için bir bakır tel numune ile temas ettirilmiştir. Sonrasında soğuk bakalite alınmıştır. Ardından sırasıyla 400, 600, 800, 1200 ve 1500 numaralı zımparalar ile zımparalanmış ve alümina ile parlatılmıştır. Deneylerde %3.5 oranında NaCl çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Korozyon deneylerine başlanmadan önce her bir numunenin yüzeyi etil alkol ile yıkanıp kurutulmuştur.



(a)



(b)

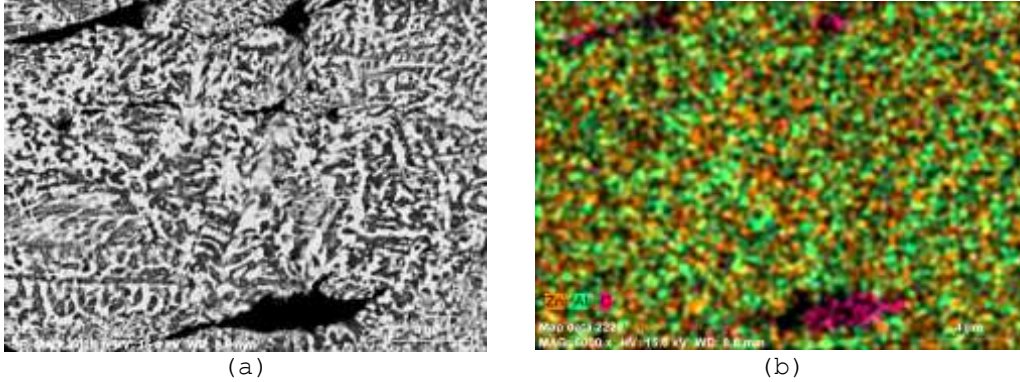
Şekil 2. (a) Gezegen tipi öğütücü ve (b) Sıcak pres cihazı
(Figure 2. (a) Planetary ball mill and (b) Hot press)



Şekil 3. Korozyon deney düzeneği
(Figure 3. Corrosion tester)

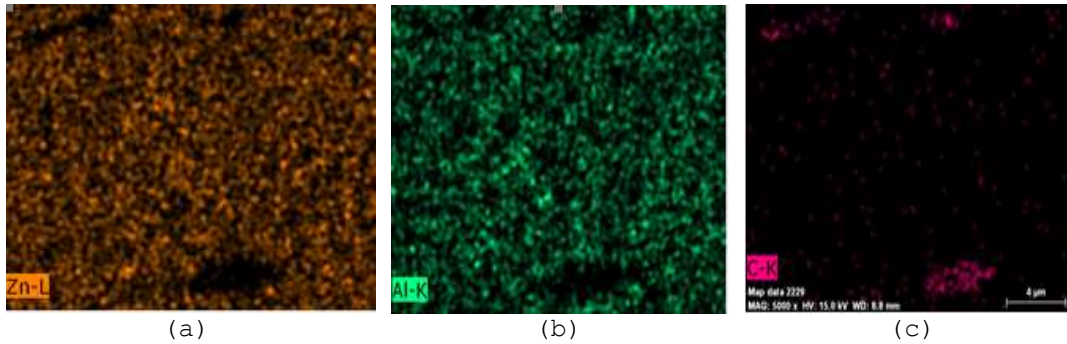
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Kompozit malzemelerde yüksek performans elde etmek için takviye elemanlarının matris içerisinde homojen dağılımın sağlanması ve takviye partikülleri ile matris arasında iyi bir arayüzey bağının oluşturulması gerekmektedir. Şekil 4 ve 5’de ZA27-%3grafen nanolevha kompozitlerine ait SEM EDS element dağılımları verilmiştir. Bu içyapılara göre, sarı, yeşil ve koyu pembe bölgeler sırasıyla Zn, Al ve Grafen’in elementel dağılımını göstermektedir. Grafenin yoğunluklu olduğu bölgeler açıkça ayırt edilebilmektedir. Şekil 4 ve 5 bize grafen nanolevha takviyelerinin ZA27 matrisi içerisinde homojen dağıtıldığını göstermektedir.



Şekil 4. ZA27-%3grafen nanolevha içeren nanokompozite ait SEM Görüntüleri (a) Sekonder electron görüntüsü ve (b) Nanokompozitin elemental haritalama görüntüsü

(Figure 4. ZA27-SEM images of a nanocomposite containing 3% graphene nanosheet (a) Sequenter electron image and (b) Nanocomposite elemental mapping image)

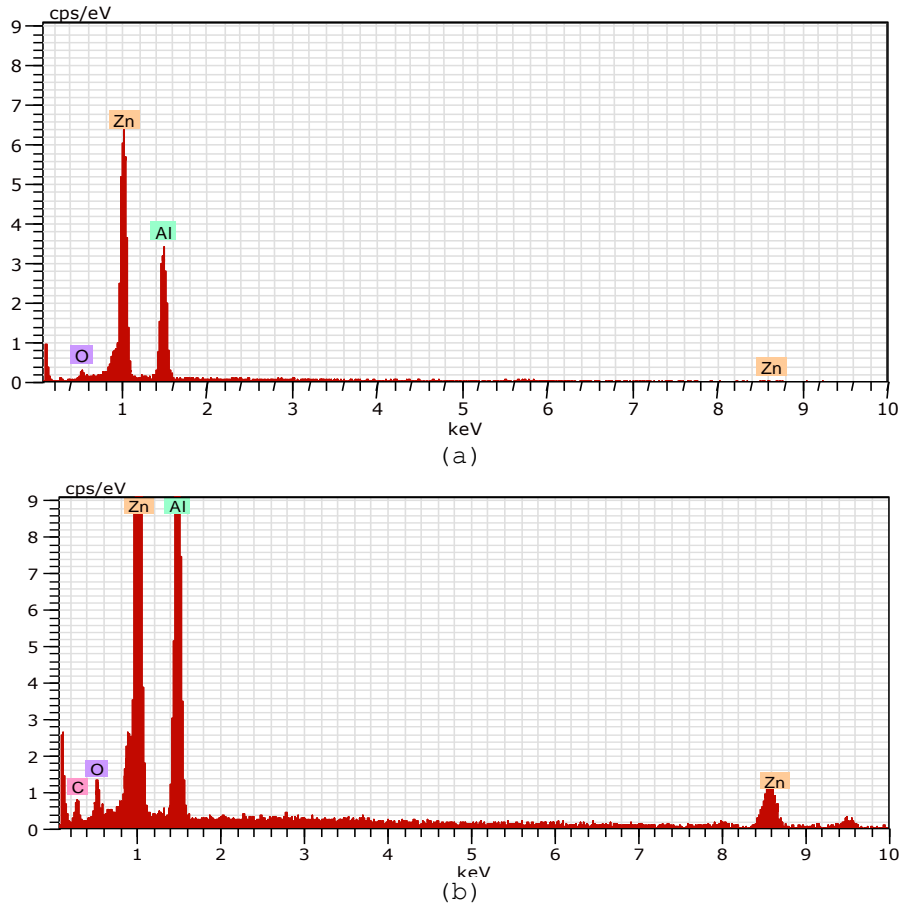


Şekil 5. ZA27-%3Grafen kompozitinin SEM-EDS element dağılım haritaları; (a) Çinko elementi, (b) Alüminyum elementi ve (c) Grafen nanolevha

(Figure 5. SEM-EDS element distribution maps of ZA27-% 3Grafen composite; (a) Zinc element, (b) Aluminum element and (c) Graphene nanosheet)

ZA27 ve ZA27/3 Gr kompoziti EDS analizinden elde edilen Zn, Al ve grafen nanolevha bileşimlerini temsil eden spektrumlar Şekil 6’da verilmiştir. Spektrumlardan matris ve kompozit malzemeleri içerisinde bir miktar oksitin olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 6b’de çıkan karbon (C) pikinin grafen nanolevha olduğunu ortaya koymaktadır. ZA27 alaşımı ve ZA27/grafen nanolevha nanokompozitinin potansiyel dinamik polarizasyon eğrileri Şekil 7’de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen verilere göre, minimum korozyon akımı $4.1A/cm^2$ değeri ZA27-%3 grafen nanolevha içeren nanokompoziti için elde edilmiştir. ZA27

alaşımı için maksimum korozyon akımı değeri söz konusudur. Bu durum bu alaşımların NaCl çözeltisinde galvanik korozyona maruz kaldığını göstermektedir.



Şekil 6. ZA27 ve ZA27/grafen nanolevha kompozitinin EDS spektrumu; (a) ZA27 matris alaşımı, (b) ZA27/%3 grafen nanolevha içeren nanokompozit (Figure 6. EDS spectrum of ZA27 and ZA27/graphene nanosheet composite; (a) ZA27 matrix alloy, (b) nanocomposite containing ZA27/3% graphene nanosheet)

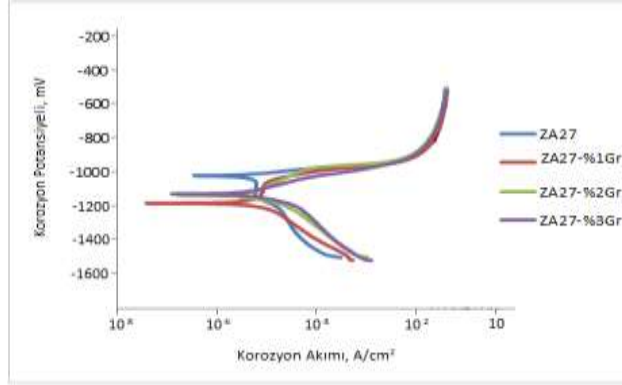
Tablo 3. ZA27 ve ZA27/grafen nanolevha nanokompozitlerinin korozyon değerleri

(Table 3. Corrosion values of ZA27 and ZA27 / graphene nanosheet nanocomposites)

Numune	Korozyon Akımı (A/cm ²)	Korozyon Potentiseyeli (mV)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
ZA27	4.6	-1020	5.26
ZA27/%1 Gr	19	-1190	21.05
ZA27/%2 Gr	10.2	-1140	11.51
ZA27/%3 Gr	4.1	-1130	4.52

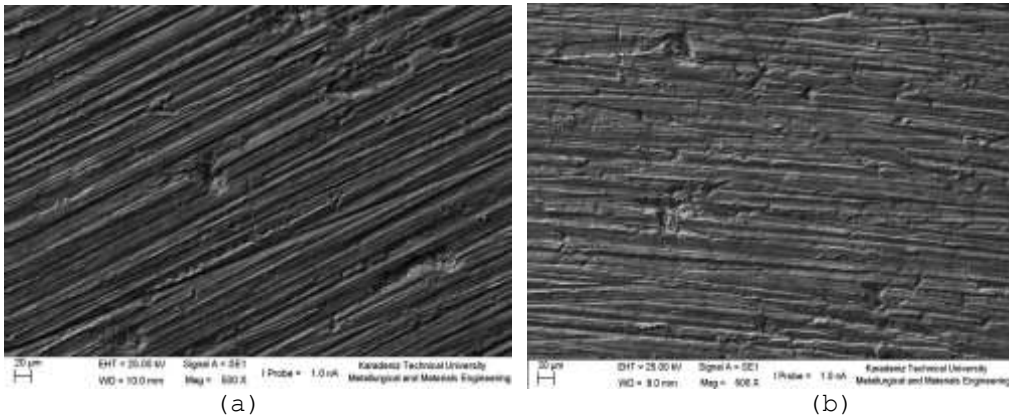
Tablo 3 ve Şekil 7'deki eğrilerden elde edilen ZA27 alaşımı ve ZA27/grafen nanolevha nanokompozitlerinin korozyon akımı ve potansiyeli ilgili kritik parametreler gösterilmiştir. Grafen nanolevha tozlarının topraklanması ile ZA27 matris içerisinde katodik bölgeler oluşmuştur (Şekil 5c). Bu alanlar galvanik korozyonun meydana gelmesine sebep olmaktadır (Şekil 8). Grafen nanolevha artmasıyla birlikte korozyon miktarında azalma söz konusudur (Tablo 3).

Grafen miktarı %0'dan 1'e çıktığında korozyon direnci de azalma gözlenmiştir. Bu durum korozyona uğramış yüzeylerden de açıkça anlaşılmaktadır. Korozyon dayanımı için optimum grafen miktarı %3 olarak belirlenmiştir (Tablo 3).



Şekil 7. ZA27 ve ZA27/Grafen nanolevha nanokompozitlerin Tafel eğrileri
(Figure 7. Tafel curves of ZA27 and ZA27/Grafen nanosheet nanocomposites)

ZA27 alaşımı ve ZA27/grafen nanolevha nanokompozitlerinin korozyona uğramış yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. ZA27 alaşımının korozyon yüzeylerinde (Şekil 8a) ZA27/%3 grafen nanolevha nanokompozite göre daha fazla çukurcuğun oluştuğu (Şekil 8b) görülmüştür. Artan grafen miktarı ile çukurcuk sayısında azalma olduğu gözlenmiştir (Şekil 8). Buda bize grafen nanolevha miktarı arttıkça nanokompozitin korozyon dayanımının arttığını ortaya koymaktadır.



Şekil 8. Elektrokimyasal korozyon testleri sonrası numunelerin korozyona uğramış SEM yüzey görüntüleri; a) ZA27 alaşımı, b) ZA27-% 3 grafen nanolevha içeren nanokompozit
(Figure 8. SEM surface images of corroded samples after electrochemical corrosion tests; a) a ZA27 alloy, b) nanocomposite containing ZA27-3% graphene nanosheet)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Bu çalışmada üretilen ZA27/grafen nanolevha içeren nanokompozitlerde elde edilen sonuçlar;

- ZA27/grafen nanolevhalı nanokompozitler mekanik alaşımlama ve sıcak presleme yönteminin uygulandığı toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir.



- Üretilen ZA27/grafen nanolevhalı nanokompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılan grafen nanolevha tozlarının mekanik öğütme yapılarak ZA27 matris alaşımı içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır.
- Çalışmada en iyi korozyon dayanımı değeri olarak korozyon akımı $4.1A/cm^2$ ile ZA27-%3grafen nanolevha takviyesinde elde edilmiştir.
- ZA27/grafen nanolevhalı nanokompozitlerde grafen nanolevha miktarının artmasıyla korozyon miktarında azalma meydana gelmiştir.

NOT (NOTE)

Bu çalışmanın bir bölümü, 21-23 Eylül 2017 tarihinde Bayburt'ta düzenlenen "II. International Conference on Advanced Engineering Technologies (ICADET 2017)" sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Türk, A., Kurnaz, C., Sevik, H., (2007). Comparison of The Wear Properties of Modified ZA-8 Alloys and Conventional Bearing Bronz. *Materials & Design* 28(6) 1889-1897.
- [2] Bican, O., (2004). Silisyum Oranının Monotektoid Esaslı Zn-Al-Cu-Si Alaşımlarının Mekanik ve Tribolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi 2004, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Tenik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [3] Barnhurst, R.J., (1991). Zinc and Zinc Alloys, in *ASM Metals Handbook*, 10th Edition, Vol. 2, American Society for Metals, Materials Park, Ohio.
- [4] Abou El-Khair, M.T. and Daoud, A., (2004). Effect of Different Al Contents on The Microstructure, Tensile and Wear properties of Zn-based Alloy, *Mater. Lett.* 58(1)1754-1760.
- [5] Alemdağ, Y. and Savaskan, T., (2009). Mechanical and Tribological Properties of Al-40Zn-Cu Alloys, *Tribology International* 42 pp:176-182.
- [6] Ranganath, G., Sharma, S.C. and Krishna, M., (2001). Dry Sliding Wear of Garnet Reinforced Zinc/Aluminium Metal Matrix Composites. *Wear* 251(1):1408-1413,
- [7] Çağlaroğlu, A., (2006). AISI 1045 Çeliğinin Fretting Yorulmasına ve Korozyon Davranışına Fosfat Kaplamanın Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 45-51.
- [8] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone J., Kim, P., and Stormer, H.L., (2008). Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene, *Solid State Communications*, 146 351-355.
- [9] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., and Stormer, H.L., (2008). Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene, *Solid State Communications*, 146 351-355.
- [10] Varol, T. and Canakci, A., (2015). Microstructure, Electrical Conductivity and Hardness of Multilayer Graphene/Copper Nanocomposites Synthesized by Flake Powder Metallurgy" *Met. Mater. Int.*, Vol. 21, No. 4 pp. 704-712.
- [11] Bobic, B., Bajat, J., Bobic, I., and Jegdic, B., (2016). Corrosion Influence on Surface Appearance and Microstructure of Compo Cast ZA27/SiCp Composites in Sodium Chloride Solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26 pp. 1512-1521.