

# TM Malzemelerin Korozyon Direncine Sıcak Daldırma Alüminyum Kaplamanın Etkisi

Sedat Koçanaoğulları<sup>1</sup>, N. Sinan Köksal<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tel: +90 236 2012362, sedatkoc@yahoo.com

<sup>2</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tel: +90 236 2012362, sinan.köksal@cbu.edu.tr

\*İletişimden sorumlu yazar / Corresponding author

Geliş / Received: 24 Haziran (June) 2015

Kabul / Accepted: 5 Ağustos (August) 2015

DOI: <http://dx.doi.org/10.18466/cbujos.01917>

## Özet

Bu çalışmada, demir esaslı TM malzemelere sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplanmıştır. Numuneler ergiyik sıcaklıkları 700 °C ve 750 °C olan Al-Si12CuFe içerisinde, 30 s ve 300 s süre ile argon koruyucu gaz ortamında daldırılmıştır. Yüzeyde alüminyum ile hemen altında intermetalik bir ara tabaka oluşmuştur.

Korozyon dayanımı için, kaplamalı ve kaplamasız TM numunelere aynı yoğun tuz ortamında korozyon testi uygulanmıştır. Kaplamasız numuneler 7 gün, kaplamalı numuneler ise 90 gün süre ile test edilerek kütle değişimleri ve metalografik yöntemlerle incelenmiştir. Numunelerin kimyasal bileşiminin korozyon üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı ve alüminyum kaplanmış numunelerin yoğun tuz ortamında korozyona karşı çok daha iyi direnç gösterdiği belirlenmiştir. Kaplamasız numunelerin yüzeyinde çukurcuk tipi korozyon oluşumu gözlemlenirken, alüminyum kaplanmış numunelerin yüzeyinde ise beyaz renkli sert alüminyumoksit tabakası oluşumu gözlemlenmiştir. Yoğun tuz ortamına karşı Al kaplı TM numuneler, kaplamasız TM numunelere göre çok daha iyi direnç göstermiştir. Test sonunda yapılan mikroskobik incelemelerde, kaplama yüzeyinde oluşan pitting tipi korozyonun kaplama içerisine doğru kılcal çatlaklar halinde nüfuz ettiği ve bazı yerlerde intermetalik faza kadar ulaştığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Al kaplama, alüminizasyon, korozyon dayanımı, sıcak daldırma yöntemi, toz metalürjisi

## The Effect of Hot Dip Aluminizing on the Corrosion Resistance of PM Materials

### Abstract

In this study, ferrous based PM samples aluminium were coated by using hot dip aluminizing method. Samples were dipped in Al-Si12CuFe aluminium bath under argon gas cover, at 30- 300 sec dipping time and at 700 °C and 750 °C temperature. Aluminium coating and inferior intermetallic compound were occurred on surfaces. PM and aluminized PM samples were examined under same intensive salt environment for defining corrosion resistance properties. For that purpose, uncoated PM samples and coated PM samples were tested along 7 day, and 90 day respectively in the corrosion incubator. At the end of the test, the mass changes were measured from samples and microstructural propagating of corrosion on PM samples were investigated by using metallographic techniques. The chemical composition of samples had no effect on corrosion resistance. Hot dip aluminized PM samples showed stronger corrosion resistance than uncoated samples. While pitting type of corrosion occurred on surface of the uncoated PM samples, white colour aluminium oxide was observed on aluminized PM samples. According to microscopic investigations, pitting type of corrosion on aluminium layer propagated through the surface as micro cracks and at some regions they reached into the intermetallic phase.

**Keywords:** Aluminium coating, aluminising, corrosion resistance, hot dip method, powder metallurgy.

## 1 Giriş

Karmaşık şekilli parçaların seri, çapaksız ve kaysız üretimi gibi avantajlara sahip toz metalürjisi (TM) yöntemi, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Değişik ortamlarında kullanılan bu malzemelerin çalışma koşullarına uyumu parçanın ömrü açısından önemlidir. Demir esaslı TM malzemeler alüminyum ile kaplanarak, üretim avantajlarına ek yüzeylere alüminyumun katkısı ile korozyon ve oksidasyon direnci olan bir malzeme hedeflenmektedir. Endüstriyel olarak sıcak daldırma yöntemi uygulaması, diğer alüminyum kaplama yöntemlerinden daha hızlı, daha basit ve daha ekonomik olmaktadır.

Sıcak daldırma yöntemi ile edilmiş alüminyum kaplı çelikler, yüksek korozyon dayanımının yanında güzel bir görünüme de sahip olmasından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Sıcak daldırma işlemi sırasında Fe ile Al fazları arasında gerçekleşen difüzyon neticesinde Fe-Al intermetalik alaşım tabakası oluşmaktadır. Oluşan tabakasının kalınlığına etki eden en önemli parametreler, banyo sıcaklığı, daldırma süresi, kaplanan çeliğin ve kaplama banyosunun kimyasal bileşimidir [2-5]. Demir esaslı TM ile üretilmiş parçalar, özellikle otomotiv, makine imalatı ve petrokimya gibi endüstrisinde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gemi işletmesi, petrol platformları ve rafineriler gibi asit ve tuzlu su ortamlarında kullanılan TM parçaların, korozyon dayanımını arttırmak amaçlanmaktadır [6-9]. Sıcak daldırma yöntemi ile elde edilen kaplama, iki ayrı tabakadan oluşmaktadır. Birincisi çelik ile alüminyum tabakası arasında yer alan Fe-Al intermetalik bileşik tabakasıdır. İkincisi ise bu tabakanın üzerindeki, banyo bileşimiyle aynı bileşime sahip alüminyum tabakasıdır. TM malzeme seçiminde, kimyasal bileşim ve yoğunluk önemli faktörlerdir. Bu malzemelerin mekanik özellikleri gözeneklerin varlığından dolayı düşer. Çekme mukavemeti ve sertlik, gözenek miktarı ile doğrusal olarak, % uzama ve darbe enerjisi ise eğrisel olarak azalır.

Alüminyum kaplı çelik, alüminyumun iyi görünümü, korozyon ve oksidasyon direnci, çeliğin mukavemeti ile birleştirildiği bir malzemedir. Bu işlemle ilgili olarak ilk patent 1893 yılında alınmıştır. Ancak geçen yüzyılda, alüminyumun yüksek kimyasal aktivitesinden kaynaklanan

bazı güçlüklerle karşılaşılmış ancak daha sonra bu problemler büyük oranda giderilmiş ve birçok yöntem önerilmiştir. Herbirinin kendine özgü uygulama alanı ve pazarı bulunan bu yöntemler şunlardır [6, 8]:

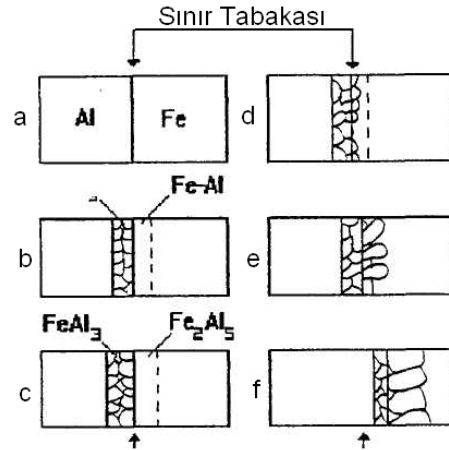
- 1-Kutu alüminyum kaplama,
- 2-Püskürtme ile alüminyum kaplama,
- 3-Vakum alüminyum kaplama,
- 4-Gaz alüminyum kaplama,
- 5-Fiziksel buhar çöktürme yöntemi ile alüminyum kaplama,
- 6-Giydirme,
- 7-Elektrolitik alüminyum kaplama,
- 8-Elektroforez,
- 9-Sıcak daldırma ile alüminyum kaplama

Özellikle seri alüminize çelik üretiminde, en yaygın kullanılan sıcak daldırma yöntemi olmuştur [6]. Bu yöntem, yüzeyi temizlenmiş çelik parçaların sıvı alüminyum veya alüminyum alaşımına daldırılması ve belirli süre tutulmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlemde, yüzey tabakası alüminyumla reaksiyona girerek Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> şeklinde intermetalik fazlar oluşturur. Daha sonra geçiş tabakası alüminyumun demir içine difüzyonu ile büyür. Reaksiyon ve difüzyon hızlı gerçekleşir, 1-15 dakikada 0,02-0,01 mm kalınlığındaki alaşım tabakası meydana gelir [3, 8, 9]. Bu yöntemin temel avantajları, hızlı olması, göreceli olarak düşük sıcaklıklarda (600-800°C) çalışılması ve basit olmasıdır. Sürekli olarak kaplanmış bant üretimi söz konusu olduğunda en ekonomik yöntem sıcak daldırma olmaktadır [6]. Son yeni teknolojik gelişmeler ile birlikte, günümüzde sıcak daldırma alüminize çelik üretiminin dünya üzerindeki toplam üretimin yaklaşık olarak %5'ini teşkil ettiği tahmin edilmektedir. Ticari olarak alüminize çelikler iki sınıfta toplanabilir: Tip 1 sıcak daldırma alüminize çelikler, çelik malzeme üzerine ötektik bileşene yakın (ağırlıkça yaklaşık %11 Si) oranda Al-Si'den kaplanarak elde edilirler. Genel olarak, bu tür malzemeler yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımı istenen yerlerde kullanılır. Uygulama örneği olarak otomotiv sektöründe egzoz sistemlerinde ve ocak, fırın davlumbaz, kurutucular, ısıtıcılar vs. gibi yerler verilebilir. Tip 2 sıcak daldırma alüminize çelikler ise, çelik malzeme üzerine ticari saf alüminyum ile kaplanarak elde edilirler. Bu tip malzemeler genellikle yüksek oranda yansıtma gereken ve ortam sıcaklığında korozyon dayanımı istenen

yerlerde uygulama bulur. Bu tip malzemelerin genel uygulama örneği olarak bina tasarımlarında dış cephe kaplama sacları, klima ve ventilasyon sistemleri verilebilir. Tip 2 alüminize çelikler, kaplama ağırlıkları minimum 195-305 g/m<sup>2</sup> (yaklaşık olarak kaplama kalınlıkları 38-60µm) arasında değişirken; Tip 1 alüminize çeliklerde ise bu oran 75-120 g/m<sup>2</sup> (15-25 µm) arasındadır [6, 10]. Özellikle İngiltere’de yerel üreticilerin ortam sıcaklığında korozyon dayanımı istenen yerler de, çok farklı kalitede tip 1 alüminize çelik üretildiği ve kaplamaların kalınlıklarının 45 µm olması gerekirken yaklaşık 8 µm gibi düşük oranlarda kaldığı gözlenmiştir. Benzer ürünlerin Japonya’da ortaya çıkması ile kaplama bileşeninden çok kaplama kalınlığına bağlı yeni teknik şartnameler düzenlenmiştir [8].

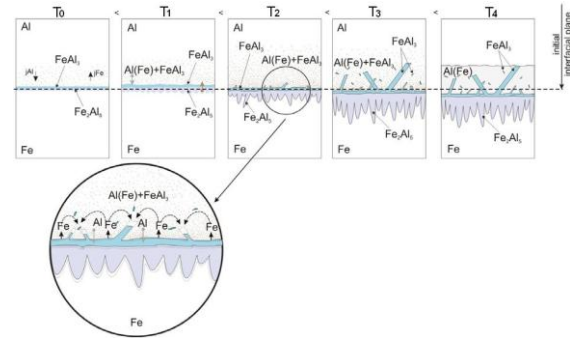
Sıcak daldırma yöntemini tehdit eden bu son gelişmelere ve yüksek maliyetine rağmen, alüminize çeliklerin eşsiz özellikleri sayesinde sanayide tercih edilmiş ve daha yüksek üretim miktarına çıkmayı başarmıştır. Maliyetlerdeki biraz yüksek olmasına rağmen, sıcak daldırma alüminize çeliklerin sahip olduğu iyi korozyon ve oksidasyon direncini, olağanüstü ısı ve ışık yansımaları özelliğini hiçbir sıcak daldırma işlemi; galvaniz veya Al-Zn alaşımı sağlayamamaktadır. Günümüzde ASTM A-463 ve ISO 5000 standartlarına uygun olarak bu Al kaplamalar yapılmaktadır.

Alüminyumun, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub>, FeAl ve demir içerisinde katı eriyik halinde demir içeren birçok fazı saptanmış ve tanımlanmıştır [9]. Birçok araştırmada, sıcak daldırmada demir ile alüminyum arasındaki reaksiyonla ilgili olarak sadece tek bir durum ortaya çıkarılmıştır. Bu da oluşan intermetalik tabakanın Fe-Al denge diyagramında gösterilen intermetalik bileşiklerin hepsini içermekte olduğudur [10, 11]. Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, görünen tek intermetalik bileşik değildir, ancak diğer fazların hepsinden daha büyük bir hacim oranına sahiptir (Şekil 1). Alüminyum kaplamanın büyüme mekanizmasını açıklamak için gerek demir ile alüminyum banyo arasında ve gerekse süreçte oluşan fazlar arasındaki difüzyon mekanizmalarını incelemek gerekir.



Şekil 1. Katı demir-sıvı alüminyum etkileşiminin şematik diyagramı [11].

Demir ve demir esaslı alaşımlar ile alüminyum banyo arasında meydana gelen reaksiyonlar, difüzyon katmanlarının oluşum süreçlerine bağlı olarak beş kademedeki açıklanabilir. Her bir zaman adımı alüminyum banyodaki demir üzerinde sıcak daldırma ile oluşan kaplamanın ilerlemesi Şekil 2’de gösterilmiştir [11]. T<sub>0</sub> boyunca soğuk demir sıvı alüminyum ile temas halindedir. Daldırılan malzemenin ısınması ile birlikte, banyo sıcaklığı bölgesel olarak düşer (bazen banyoda katlaşma dahi olabilir). Isı transferi süreçleri katı metal (demir) ile sıvı alüminyum arasında reaksiyonun başlayacağı ana kadar devam eder.



Şekil 2. Alüminyum kaplamanın ilerleme mekanizması.

Bu başlangıç süreci boyunca demir ile alüminyum arasında ekzotermik bir reaksiyon devam eder. Sıvı alüminyum, demir yüzeyinde yayılırken demir-alüminyum fazları oluşmaya başlar. Reaksiyon enerjisinin beslenmesi ile birlikte yüzeyde faz oluşum süreçleri aktif hale gelir. Yapılan deneyler, kaplamanın büyümeye başlaması ile birlikte oluşan katı-sıvı ara fazında gaz absorbe edilmediği gözlenmiştir. Bu olay, kaplanan parçanın yüzeyinde kaplamanın ve ara-fazın

ilerleyerek birikmesi ile açıklanabilir [6, 11]. Bu işlem ayrıca şu aşamaları da içerir:

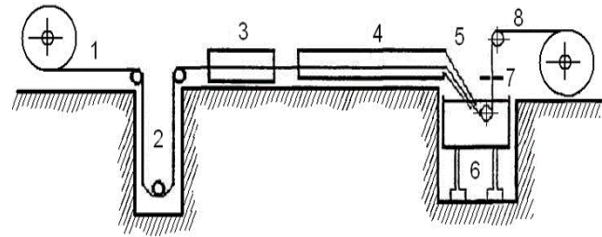
- Faz sınırı boyunca reaktanların difüzyonu (Fe ve Al),
- Fe ve Al atomlarının faz sınırı boyunca transferi neticesinde elementlerin var olan bazı eski bağlarını bozup aralarında yeni bağlar oluşturması,
- Yeni intermetalik fazlar içerisinde oluşan element difüzyonu.

Bu süreç, alüminyumdan demire ve demirden alüminyuma olan geçiş durumlarının devamı şeklinde görülmelidir. Bu yüzden göreceli daha kısa sürede fazlarda ikili Fe-Al sistemlerinin oluşacağı öngörülür [11]. Sıcak daldırma alüminyum kaplamaların büyümesinde yapılan gözlemler, her bir fazın büyümesini sağlayan bu reaksiyonların aslında çok yüksek bir hızda ilerlerken difüzyon gibi çok daha yavaş mekanizmalar ile kontrol edildiğini göstermiştir. Bu yüzden, sıcak daldırma yönteminde gerçekleşen difüzyon ilerlemesi önemlidir. Çalışmalar, kaplamanın yeterli kalınlıkta olmasını sadece iki intermetalik fazın sağladığını göstermiştir. Bunlar  $\eta$ -Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> ve  $\theta$ -Al<sub>3</sub>Fe'dir [12]. Bunlardan birisinin yeterli kalınlıkta tabaka oluşturması mümkün değildir. Böylece Fe-Al denge sistemindeki diğer fazların karakterize olduğu varsayılır. Değişik faz sınırlarında oluşan Fe-Al reaksiyonlarında, her faz sınırlarında oluşan yer değiştirmenin yönünü ve proses sırasında oluşan kütle transferini belirlemek için, bu difüzyon reaktanlarının akıları arasındaki ilgili oranların belirlenmesi gereklidir. Kaplamalardaki difüzyon süreçlerinin gözlemlendiği deneysel çalışmaların sonucunda, işaretçilerin pozisyonundan itibaren Al difüzyonu oluşacağı için kaplamanın büyümesinin mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak, katmanlardaki büyümenin difüzyon ve alüminyum akısına bağlı olduğu varsayımına dayandırılmıştır [11]. Al<sub>3</sub>Fe fazının alüminyum banyo ile temas ettiği yer, alüminyumun doyma derecesinin değişimine bağlı bir fonksiyon olarak açıklanabilir. Fazda oluşan bu değişim, Al<sub>3</sub>Fe katmanını geçen Al konsantrasyonunu değiştirir. Bunun sonucunda alüminyum atomlarının demire doğru herbir ayrı katmanı geçmesini sağlar. Faz sınırları üzerinde, bulunan alüminyum orada mevcut olan intermetalik bileşiklerle reaksiyona girer. Benzer çalışmalar [6, 12, 13] kaplama koşullarının kaplama kalitesini üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermiştir. Alaşım katmanındaki

büyüme oranına etki eden ana etmenler daldırma süresi, daldırma sıcaklığı ve banyo alaşımıdır. Her üç faktör üretim sırasında kontrol edilmelidir. Bu işlemde, metalik bağın oluşması için birçok şartın sağlanması gerekir [10]:

- 1- Kaplama metali kaplanacak metal içerisinde, hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda çözünebilir olmalıdır.
- 2- Kaplama metali ile kaplanacak metalin atom yarıçapları arasındaki fark %15-16'dan fazla olmamalıdır.
- 3- Kaplama metali ile kaplanacak metal arasında metalik bir temasın sağlanması gerekir.

Alüminyum kaplama işleminde 3. prensibe bağlı kalındığı sürece yeterli bir bağın oluşumu mümkündür. Çünkü alüminyumla demir arasındaki boyut farkı %11,7 dir ve alüminyum, demir içerisinde hem düşük sıcaklıklarda hem de yüksek sıcaklıklarda çözünebilir olduğundan ilk iki prensip sağlanmaktadır. Bu nedenle alüminyum kaplama hatlarının büyük bir bölümü, bant yüzeyindeki oksit ve diğer maddelerin giderilmesi için kullanılır. Bu bölüm süreç kısmı olarak isimlendirilir ve kaplama banyosundan önce yer alır [6]. Sıcak daldırma yöntemi; hızlı, basit ve ekonomik olması gibi avantajları nedeniyle çelik bantların sürekli olarak alüminyum kaplanmasında endüstriyel uygulama alanı bulmuştur.



Şekil 3. Sendzimir tip alüminyum kaplama hattının şematik görünümü [14].

1. Kaynak aparatını içeren giriş bölümü
2. Hattın sürekliliğini sağlayan lup çukuru
3. Bant üzerindeki yağları yakmaya yarayan oksitleyici fırın
4. Redükleyici fırın
5. Fırından alüminyum banyosuna girişi
6. Hidrolik kaldırıcı
7. Hava bıçakları
8. Çıkış bölümü

Ancak sıcak daldırma yönteminin bazı dezavantajları da vardır [9]:

1. Kırılgan bir intermetalik bileşiğin varlığı,
2. Sıvı alüminyumun diğer metallerle kolayca

reaksiyona girmesinden dolayı, daldırılan parçaların korozyona uğraması,  
 3. Potaların ömrünü kısaltan oldukça yüksek sıcaklık,  
 4. Oluşan kaplama tabakası üzerine alüminyumun bölgesel olarak yapışması,  
 5. Alüminyumun demire homojen yayınmaması,  
 6. Daldırma işlemi sırasında çeliğin oksitlenmesi,  
 7. Alüminyumoksit filminin varlığı.

Sıcak daldırma yöntemine özgü olumsuzlukları gidermek için üç grup altında farklı yöntemler önerilmektedir [9]:

1. Koruyucu metalik kaplamaların kullanımı,
2. Koruyucu gaz atmosferinin oluşturulması,
3. Koruyucu flaksların kullanımı.

Kalay, çinko, kurşun, kadmiyum, bakır ve gümüş ön metalik kaplama olarak kullanılabilir. Ancak ön kaplamaların kullanımı kaplamanın maliyetini artırır ve zamanla banyo bileşiminin değişmesine neden olur.

Bimetalik dökümlerin üretimi sırasında, hidrojen, karbondioksit, çözünmüş amonyak, vb. koruyucu bir atmosferin oluşturulması oldukça karmaşık ve pahalıdır. Buna ilaveten, hidrojen kullanımı da çelikte kırılabilirliğe yol açmaktadır.

Sıcak daldırma yöntemlerinin hepsinde parlak kaplama elde etmek için ergimiş alüminyum banyosuna flaks ilave edilir. Flakslar parçalara, sulu çözeltiler ve ergiyikler içerisinde veya sıvı alüminyum banyosunun üzerinde uygulanır. Flaks olarak, alkali ve toprak alkali metallerin klorür veya florürleri, çinko ve alüminyum klorür, kriyolit, borik asit, boraks, titanyum ve zirkonyum florür ve diğerleri kullanılır. Flakslar alüminyumlama işlemini biraz karmaşıklaştırır ve ergimiş alüminyum banyosu üzerine uygulanmaları daha sonraki döküm işlemini güçleştirir.

## 2 Deneysel Çalışma

### 2.1. Malzemeler ve Özellikleri

TM parçalar, ticari ürünlerden Höganäs şirketinden temin edilen demir esaslı toz malzemeden üretilmişlerdir. Bu malzemeler, Cu, Zn ve C oranları farklılık gösterecek şekilde olup, NC 100,24 seri numaralı toz karışımıdır. Bu numunelerin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Numunelerin kimyasal bileşimi (%) [15].

Numune	Fe	C	Cu	Zn
A	99,79	0,01	-	0,20
B	96,84	0,21	2,00	0,95
C	96,59	0,41	2,00	1,00
D	96,24	0,76	2,00	1,00

Bu çalışmada amortisör destek pulu (Şekil 4) olarak imal edilen TM parçalar kullanılmıştır. Numunelerin mevcut toz karışımları 40 t basma kabiliyeti olan eksantrik prese bağlı kalıplarda sıkıştırılmıştır. Bu çalışmada her gruptan 250'şer adet parça olacak şekilde toplamda 1000 adet parça tek kademeli kalıpta her seferinde bir parça basacak şekilde ve tek yönlü olarak preslenmiştir. Parçalarda gözeneklilik oranlarının farklılık göstermemesi için pres 4,5 ton/cm<sup>2</sup> basma değerine kalibre edilmiştir.



**Şekil 4.** Deneylerde kullanılan TM numune

Preslenen parçaların geometrik boyutları  $\pm 0,01$  mm ve ağırlıkları  $\pm 0,001$  g hassasiyetle belirlenerek ortalama ham yoğunlukları tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan numuneler orta yoğunlukta 6,2–6,8 g/cm<sup>3</sup> ile basılmış ve 0,3 m/dk ilerleme hızı ile 1130 °C sıcaklık ( $\pm 5$  °C hassasiyet), 30 dk boyunca sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra aynı soğuma hızı ve atmosfer altında oda sıcaklığına soğutulularak demir esaslı TM parçalar üretilmiştir [6].

### 2.2 Ağırlık Ölçümleri

Her gruptan beş numune 0,0001 hassasiyetli terazide tartılarak aritmetik ortalaması alınmış ve ölçüm değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Numunelerin ağırlık ölçümleri (g)

Ölçüm	A	B	C	D
1	7,179	4,876	4,881	4,798
2	7,204	4,876	4,814	4,818
3	7,182	4,876	4,861	4,798
4	7,170	4,876	4,799	4,807
5	7,179	4,876	4,856	4,801
Ortalama	7,180	4,880	4,840	4,800

### 2.3. Sertlik Ölçümleri

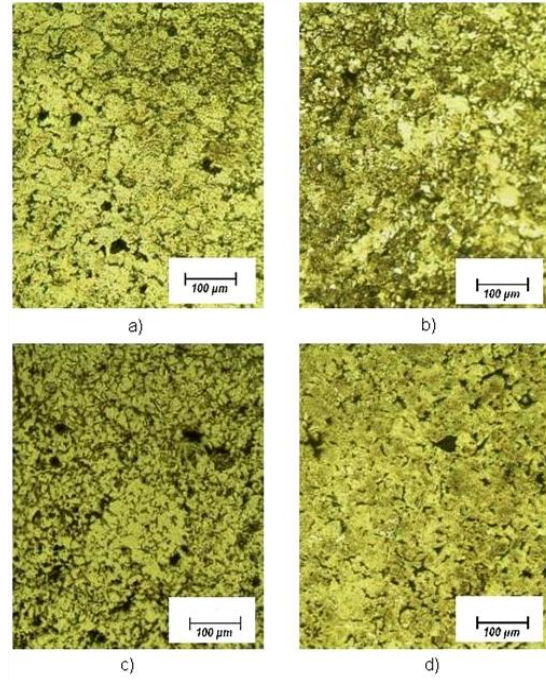
Sertlik ölçüm deneylerinde, BMS 200-RB cihazda 2,5 mm uç çaplı bilye kullanılarak, parçaların Brinell sertlik ölçümü yapılmıştır. Aynı yüzde, merkezden kenara doğru, 4 mm aralıkla 5 farklı noktadan ölçüm yapılmış ve değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

**Çizelge 3.** Brinell sertlik ölçüm sonuçları

Ölçüm	A	B	C	D
1	122	211	470	695
2	138	282	380	715
3	148	321	430	715
4	144	285	320	702
5	118	284	475	705
Ortalama	134	277	415	706

### 2.4. Mikroyapıların İncelenmesi

Kaplamasız numunelerin içyapılarını belirlemek için orta kesitinden görüntü alınmıştır. Epoksi kalıba alınan numuneler sırası ile 240, 400, 600, 800 ve 1200 zımpara kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler, Nital (%4 HNO<sub>3</sub>+Alkol) ile 6 - 8 saniye aralığında dağlandıktan sonra saf su ile durulanmış olup, elde edilen görüntüler Şekil 5'de verilmiştir. Deneylerde Meiji ML 7100 ışık mikroskobu ve içyapı fotoğraflaması için Moticam 1000 dijital kamera kullanılmıştır.



**Şekil 5.** Kaplamasız TM numunelere ait mikroyapı görüntüleri; a) A, b) B, c) C ve d) D

### 2.5. Kaplamasız Numunelerin Korozyon Testi

Tuzlu ortamda oluşan korozyon hızını ölçmek için ASCOTT marka korozyon test cihazı kullanılmıştır [16].



**Şekil 6.** Korozyon test cihazı.

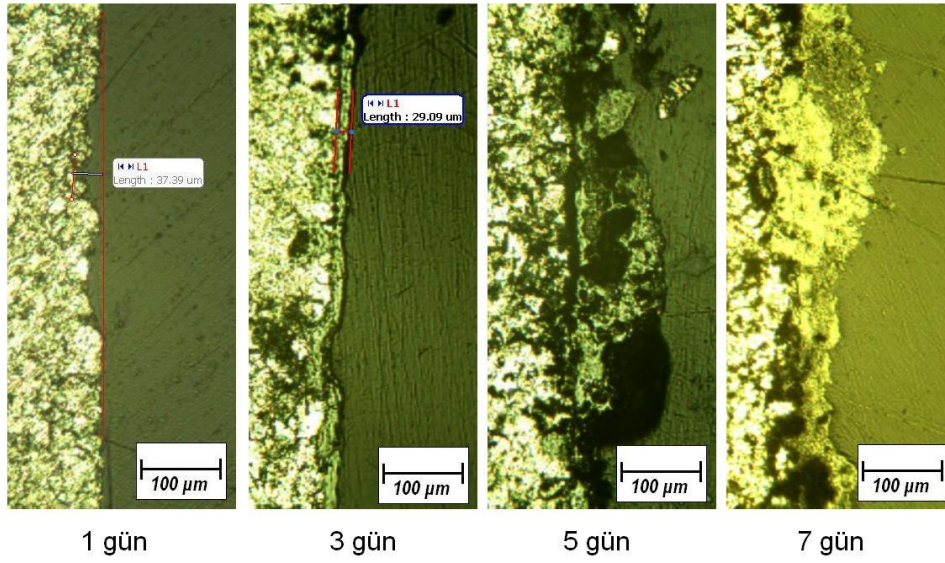
Korozyon test cihazı (Şekil 6) yalıtılmış ortama sahiptir ve cihaz içine yerleştirilen numuneleri sabit sıcaklık ve nem değerlerinde tutmaktadır. Cihaz test boyunca numunelerin üzerlerine sürekli ve pulvarize şekilde NaCl sulu çözeltisi püskürtmektedir. Test periyodu olarak 1-7 gün gibi artan aralıklar seçilmiştir. Ortam sıcaklığı 35 °C sabit tutulup, numune üzerlerine pulvarize şekilde % 5'lik NaCl sulu çözeltisi püskürtülmüştür. Yukarıdaki şartlar altında 1-7 günlük aralıklarda korozyona tabii tutulmuşlardır. Her dönem sonunda numuneler cihazdan çıkarılarak, yü-

zeydeki korozyon kalıntıları yumuşak fırça ve su ile giderilerek kütle değişimi ölçülmüştür.

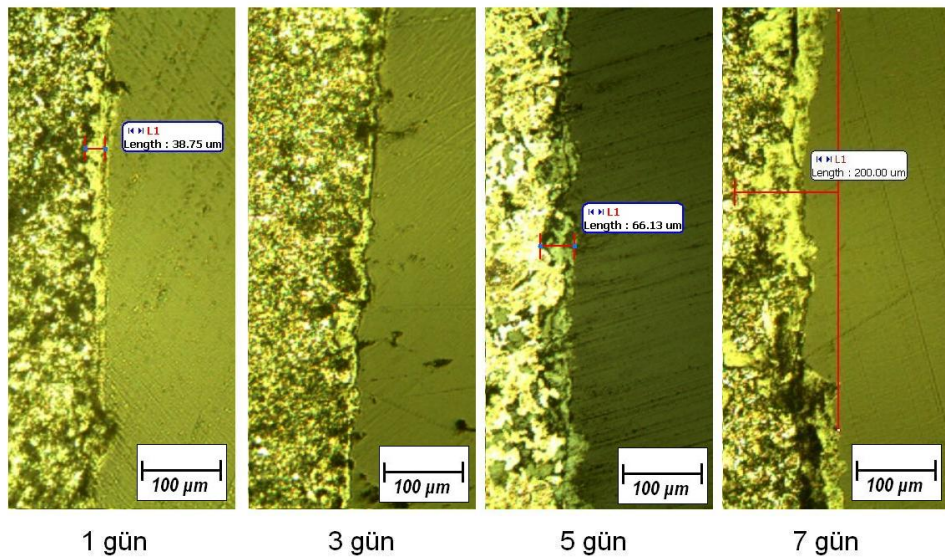
Yüzeyde oluşan korozyon ilerlemesi, 10x Makro lens adaptörlü, Sony A200 DSLR kullanılarak gözlenmiştir. Yüzeyden içeri doğru oluşan korozyon ilerlemesi ise yine kesitten alınan mikroyapı görüntüleri (Şekil 7-10) ile gözlenmiştir. Deney sonucu elde edilen kütle değişim ve toplam yüzde değişim Çizelge 4’de verilmiştir.

**Çizelge 4.** Korozyon sonucu % kütle değişimi.

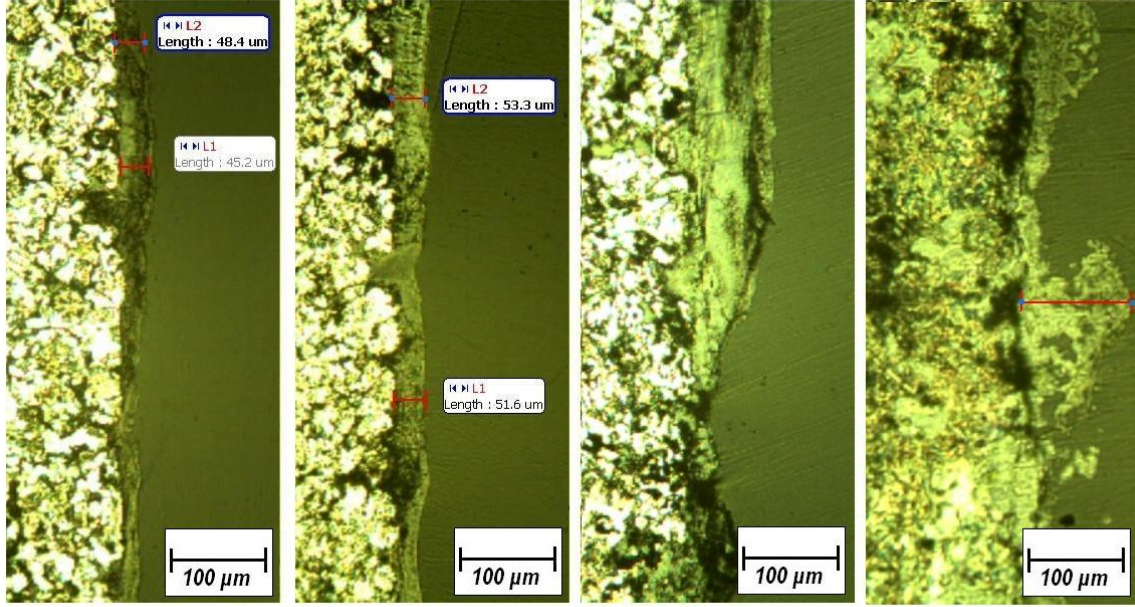
Ağırlık (g)	A	B	C	D
Başlangıç	7,1800	4,8800	4,800	4,8400
1 gün	7,1842	5,0647	5,0742	4,9396
3 gün	7,2278	5,0673	5,1051	4,9484
5 gün	7,2880	5,0906	5,1572	4,9756
7 gün	7,2612	5,0149	5,0149	4,8734
% Değişim	1,1300	2,7600	4,4800	0,6900



Şekil 7. A numunesine ait zamana bağlı içyapıda oluşan korozyon ilerlemesi.



Şekil 8. B numunesine ait zamana bağlı içyapıda oluşan korozyon ilerlemesi.



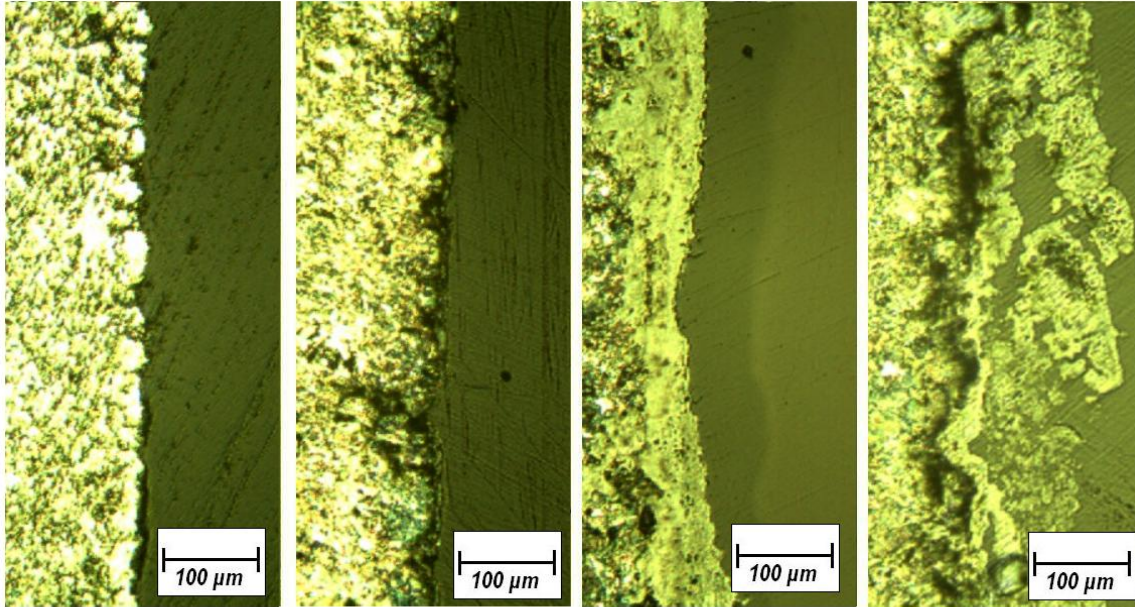
1 gün

3 gün

5 gün

7 gün

Şekil 9. C numunesine ait zamana bağlı içyapıda oluşan korozyon ilerlemesi.



1 gün

3 gün

5 gün

7 gün

Şekil 10. D numunesine ait zamana bağlı içyapıda oluşan korozyon ilerlemesi.

## 2.6. Toz Metal Parçaların Alüminyum Kaplanması

Kaplama işlemi için kimyasal bileşimi Çizelge 5'de verilen Etial-171 alüminyum alaşımı kullanılmıştır.

Çizelge 5. Etial 171 alaşımına ait yüzde kimyasal bileşim oranları.

Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	P	Sb	V	Al
0,316	0,354	0,031	0,021	0,003	0,007	0,011	0,002	0,001	0,009	99,20



Kaplama işlemi aşamaları: 1-Numunelerin yüzey hazırlama işlemleri, 2-Alüminyum ile kaplama işlemleri, 3-Mikroyapı incelemeleri

### 2.6.1. Yüzey Hazırlama İşlemleri

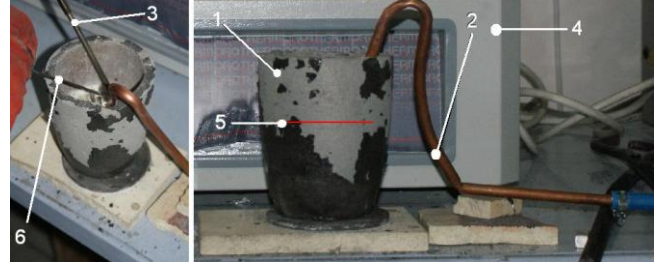
Kaplanacak numuneler bir tel üzerine salkım şekilde bağlanır. Yüzeylerde bulunan yağ ve kirleri gidermek için Hydronet Base marka endüstriyel yağ giderici kullanılmıştır. Her numune grubu için beher kaplarındaki yağ giderici sıvılar yenilenmiştir. Numuneler, beher içerisinde 30-35 °C' de bulunan yağ giderme çözeltilisine, 5-15 dak süreyle daldırılmıştır. Yağ alma çözeltilisinden çıkarılan numuneleri durulamak için 40-50 °C 'deki sıcak suya daldırılmıştır. Daha sonra numuneler dekapaj işlemine tabi tutularak yüzeylerindeki oksitler giderilmiştir. Piyasada bulunan %8-10'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi oda sıcaklığında hazırlanmış, numunelerin yüzeylerindeki oksit durumuna göre 1-5 dk arasında değişen sürelerde daldırılmıştır. Daha sonra numuneler su ile durulanıp temiz bir bezle silinerek kurutulmuştur. Son olarak yüzeyi temizlenen numunelerin yüzeyleri flakslanmıştır. Flaks olarak saf suda çözülmüş NaCl ve KCl çözeltisi kullanılmıştır. Karışım oda sıcaklığında, oranı ağırlıkça %44 NaCl ve % 56 KCl olacak şekilde hazırlanmıştır Yüzeyleri temizlenen numuneler çözeltiliye daldırılarak argon ortamında kurutulmuştur.

### 2.6.2. Kaplama İşlemi

Kaplama deneylerinde, sıcaklık kontrolü K tipi termokupl ( $\pm 1^\circ\text{C}$  hassasiyet) ile sağlanmıştır. Daldırma sırasında ergiyik alüminyumun sıcaklığını ölçmek için 0-1200 °C aralığında ölçüm yapabilen krom kılıflı K tipi Ni-NiCr termokupl teli kullanılmıştır. Kaplama işleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 11'de görülmektedir. Burada;

- 1- Grafit pota
- 2- Argon örtüsünü sağlayan üfleç
- 3- K tipi termokupl
- 4- Fırın
- 5- Banyo seviyesi
- 6-Toz metal numune

Potaya her işlemde yaklaşık 500 g. katı Al malzeme şarj edilmiştir. Katı şarj ergidikten sonra, banyo sıcaklığı dengeye gelene kadar beklenmiştir. Kaplama öncesinde yüzeydeki atıklar alınıp, Ar örtüsü oluşturulana kadar geçen sürede sıcaklık dalgalanmaları önlenerek banyo sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır.

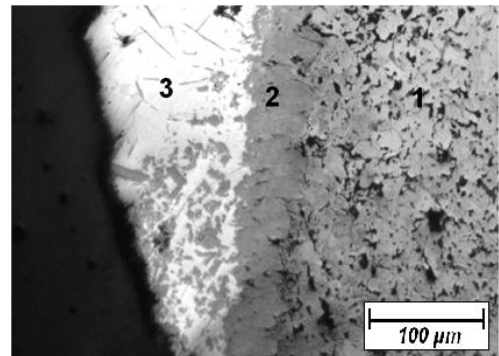


Şekil 11. Kaplama deney düzeneği.

Tel kanca boyu numunenin pota dibine değmesini engelleyecek boyda ayarlanmıştır. Belirlenen süre boyunca banyoda tutulan numuneler çıkarılırken, yüzeyinde biriken fazla alüminyumun akması için banyo üzerinde 5 s bekletilmiştir. Bu sırada TM numune üzerinde kalan alüminyum katılaşmaya başlarken numuneler potadan dışarı çıkarılmış ve ortam sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Numuneler banyoya daldırılmadan ve çıkarılmadan önce, banyo yüzeyinde oluşan oksit tabakası ile potadan dökülen grafit parçaları temizlenerek numune yüzeyine yapışıp kirletmeleri engellenmiştir. Ayrıca Al banyosu üzerinde kullanılan flux yardımı ile fırın içerisinde yüzeyde oluşacak oksitlenmenin de önüne geçilmiştir.

### 2.6.3. Mikroyapıların İncelenmesi

Kaplanan parçalarda kaplama ve oluşan intermetalik alaşım tabakasının kalınlığı, epoksi ile kalıplanıp, parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Numunelerde, Nital ve Keller dağlama reaktifi (2 ml HF+3 ml HCl+5 ml HNO<sub>3</sub>+90 ml H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. Dağlanmış numunelerin kaplama ve ara tabakası kalınlığında on ölçümünün ortalaması alınmıştır. Kaplama sonrası oluşan intermetalik alaşım tabakası kalınlığı da ölçülmüştür. Şekil 12'de A numunesine ait kaplama şartlarında mikroyapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 12. A numunesinde kaplama sonrası oluşan mikroyapı görüntüsü (750 °C - 5dk.).

- 1) Demir esaslı ana malzeme,
- 2) Fe-Al intermetalik faz oluşumu,

## 3) Alüminyum dış kaplama

**2.7. Kaplanmış Numunelerin Korozyon Testi**

Kaplanmış numunelerin korozyon direncini belirlemek için; 750 °C de, 300 s süre ile kaplanan A, B, C ve D numuneleri, 7 ve 90 gün süresiyle korozyona tabi tutulmuştur. Oluşan kütle değişimi kaplanmamış numunelere uygulanan aynı yöntem ve cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Deney sonucu elde edilen değişim değerleri Çizelge 6'da verilmiştir.

**Çizelge 6.** Korozyon sonucu kütle değişimi (%).

	İlk ağırlık (g)	Süre (Gün)					Değişim (%)
		7	15	21	51	90	
A	6,27	6,43	6,42	6,50	6,53	6,48	3,35
B	6,80	6,91	6,91	6,95	6,95	6,92	1,76
C	6,33	6,45	6,44	6,48	6,54	6,47	2,21
D	6,73	6,97	6,97	6,99	7,02	7,01	4,16

Metalografik işlemler sürecinde parça üzerindeki pudra şeklindeki beyaz tabaka şeklindeki oksit dökülerek ayrılmış ve epoksi içerisinde boşluk bırakmıştır. Oluşan bu boşluktan mevcut alüminyumoksit tabakanın kalınlığını da belirlemek mümkündür. Şekil 7-Şekil 10 mikroyapılar incelendiğinde, alüminyum tabakada yüzey boyunca derinlemesine oluşan pitting korozyonu açıkça görülebilmektedir. Benzer şekilde, Al tabaka içerisinde ara faza dik doğrultuda mikro çatlak oluşumları da gözlenmiştir.

**3 Sonuçlar ve Tartışma**

Kimyasal bileşimindeki özellikle karbon oranlarına göre dört farklı demir esaslı TM parçalar, farklı sıcaklık ve sürelerde sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplanmıştır.

Üretim koşulları aynı olan TM örneklerin bileşimindeki karbon oranının artması yoğunluğu değiştirmiş (Çizelge 2), sertlik değerlerinde belirgin bir artışa neden olmuştur (Çizelge 3).

Üretilen TM örneklerin mikroyapı incelemelerinde, porozite oluşumunun çok az olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5).

Kaplamasız TM numunelerin korozyon direncini belirlemek için, yoğun tuz ortamında 7 gün süre ile korozyon testi uygulanmıştır. Test sonucunda oluşan

kütle değişimi incelendiğinde, malzeme kimyasal bileşiminin korozyon üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Çizelge 4). Korozyon sonrası alınan yüzey ve içyapı görüntülerinde çukurcuk tipi korozyon oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 7-10). Yüzey incelemelerinde, TM numunelerin yüzeyinde 1 gün sonunda ilk korozyon gözlenmiştir. Numunelerde, 7 günlük dönem neticesinde %0,6-4,4 oranda kütle değişimi belirlenmiştir. Oluşan bu kütle değişimi kesit mikroyapı görüntülerinde de açıkça görülebilmektedir. Yüzeyde oksit, pas oluşumu kütlede artışlara neden olmuştur. Noktasal olarak bazı bölgelerde çukurcuk korozyonun oluşumu gözlenmiştir. Bu çukurcukların maksimum derinliği 100 µm'yi geçmemiştir. Bu tip korozyon çok küçük çözelti miktarlarıyla, dar bölgeler üzerinde birikmesi ile oluşur.

Kaplama öncesi yüzey hazırlama işlemlerinin kaplama özellikleri üzerinde doğrudan etkisi görülmüştür. Uygun yüzey hazırlama işlemlerine dikkat edilmediği koşullarda kaplamalarda pullanma ve çatlama neticesinde kopmalar gözlemlenmiştir. Bu nedenle kaplama işlemleri büyük bir titizlikle yapılmıştır. Demir esaslı TM malzemelerin yüzeyinde alüminyum ve intermetalik ara tabaka şeklinde kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca TM yüzeylerinde ve ergiyik alüminyum yüzeyinde oluşan oksitlenmenin de kaplamanın kalitesini etkilediği görülmüştür. Yapılan mikroskopik incelemelerde, dış yüzeyde oluşan alüminyum kaplama ile intermetalik ara tabakada oluşan boşluklar ve çatlaklar gibi yapısal hatalardan kaynaklanan ayrılmalara ve dökülmelere de rastlanmıştır.

Kaplanmış TM numunelere toplam 90 günlük tuz korozyon testi uygulanması sonucunda kütle değişimi gözlenmiştir (Çizelge 6). Her iki durum karşılaştırıldığında kaplamalı malzemelerin değerlerinde açık bir fark (yaklaşık 50 kat uzun süre) görülmektedir. Korozyon testi süresince yapılan yüzey incelemelerinde, yüzeylerde beyaz renkli sert alüminyum oksit tabakasının 7. gün sonunda oluştuğu gözlemlenmiştir. Korozyon sonrası elde edilen yüzey ve içyapı görüntülerinde yüzeyde pitting tipi korozyon oluştuğu ve içe doğru kılcal çatlaklar şeklinde nüfuz ettiği belirlenmiştir. Sonuçta alüminyum kaplanan TM numuneler, yoğun tuz ortamında korozyona karşı iyi direnç göstermiştir.

#### 4 Teşekkür

TM numunelerin hazırlanmasında desteğini gördüğümüz MAYDA Toz Metal şirketi yetkililerine ve korozyon testlerini gerçekleştirdiğimiz T.K.F. Metal Kaplama San. Tic. Şirketi yetkililerine teşekkür ederiz.

#### 5 Referanslar

- [1] Sasaki, T.; Yakou, T. Features of intermetallic compounds in aluminized steels formed using aluminum foil, *Journal of Materials Processing Technology*. 2008; 197, 89–95.
- [2] Cheng W.J.; Wang C.J. Growth of intermetallic layer in the aluminide mild steel during hot-dipping, *Surface & Coatings Technology*. 2009; 204, 824–828.
- [3] Akdeniz M.V.; Mekhrabov A.O.; Yilmaz T. The role of Si addition on the interfacial interaction in Fe–Al diffusion layer. *Scripta Metall Mater*. 1994; 31, 1723-1731.
- [4] Cotell C.M.; Sprague J.A.; Smidt F.A., *Metals Handbook, On Surface Engineering*, 5, ASM International, Materials Park. 1999; 346
- [5] Hwang S.H.; Song J.H.; Kim Y.S., *Mater. Sci. Eng.* 2005; A390, 437-443.
- [6] Koçanaoğulları S. Demir Esaslı Toz Metalürjisi İle Üretilmiş Parçalarda Alüminyum Kaplamanın Yüzey Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans, CBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa 2010, 9-20.
- [7] Strafford K.N.; Datta P.K.; Googan C.G. *Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance*, Ellis Horwood Limited. 1984, 103-115.
- [8] Richards R.W.; Jones R.D.; Clements P.D.; Clarke H. *Metallurgy of continuous hot dip aluminizing*, *International Materials Review*. 1994; 39 (5), 191-212.
- [9] Ryabov V.R. *Aluminizing of steel*, Metallurgiya publishers, Moskow, 1973.
- [10] Denner S.G.; Jones R.D.; Thomas R.J., *Hot Dip aluminizing of steel strip*, *Iron and Steel International*. 1975; 241-252
- [11] Liberski P.; Gierek A., Kania H., Podolski P., Taterek A., *Formation of coatings from a liquid phase on the surface of iron-base alloys*, *Archives of Foundry Engineering*. 2008; 8(4), 93-98.
- [12] Glasbrenner H.; Wedemeyer O., *Comparison of hot dip aluminized F28-mod. steel after different subsequent heat treatments*. *Journal of Nuclear Materials*. 1998; 257, 274–281.
- [13] Pasinli A., Köksal N.S., Sıcak daldırma yöntemi ile

alüminyum kaplanan çelik malzemelerde yüksek sıcaklık oksidasyonunun incelenmesi, DEÜ Müh. Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi. 2009; 11(31), 2-9.

[14] Sendzimir T., U.S. Patent No 1938, 2 110 893..

[15] Höganäs Company, [www.hoganas.com](http://www.hoganas.com)

[16] T.K.F. Metal Kaplama Kim. ve Mak. Sanayi, [www.tkfmatal.com](http://www.tkfmatal.com) (Haziran 2015)