T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOZ METALÜRJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN NANOPARTİKÜL KATKILI Ni-B ALAŞIMLARIN MİKROYAPI VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tarek Mousa K. TABONAH

Danışman	**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet AKKAŞ**
Jüri Üyesi	**Doç. Dr. Serkan ISLAK**
Jüri Üyesi	**Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KASTAMONU – 2019

TEZ ONAYI

Tarek Mousa K. TABONAH tarafından hazırlanan "**Toz Metalürjisi Yöntemi İle Üretilen Nanopartikül Katkılı Ni-B Alaşımların Mikroyapı ve Korozyon Özelliklerinin Araştırılması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet AKKAŞ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Serkan ISLAK Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ Fırat Üniversitesi	.....

02/05/2019

Enstitü Müdürü Prof. Dr. Hasbi YAPRAK .....

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Tarek Mousa K. TABONAH



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TOZ METALÜRJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN NANOPARTİKÜL KATKILI Ni-B ALAŞIMLARIN MİKROYAPI VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tarek Mousa K. TABONAH
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet AKKAŞ

Ni-B katkılı nanopartikül alaşımlar, birçok klasik metalin değiştirildiği otomobil, havacılık, dişçilik, yüksek hızlı türbin alanlarında son zamanlarda artarak kullanılmaktadır. Ni-B katkılı nanopartikül alaşımların oldukça iyi özellikleri ele alınıp değerlendirildiğinde, bu türden maddelerin etkisi ileriye dönük olarak arttırılır. Yüksek kaliteli özellikleri olan nanopartikül alaşımlar, farklı partiküllerin birlikte ilave edilmesiyle üretilir. Bu noktada, partiküllerin miktarı ve dağılımı bu nanopartiküllerin mekanik özelliklerini etkileyen oldukça önemli etkenlerdir. Bu tez çalışmasında, Ni-B katkılı nanopartikül alaşımlar Ni, B ve TiC gibi bileşenlerin yüzdeliklerini değiştirerek yüksek enerjili bilyeli öğütme tekniğini kullanarak üretilmektedir. Numuneler, 10 ° C / min ısıtma oranında iki saat boyunca 800 °C'de katılaştırılmıştır. Bilyeli öğütme işlem süresi, 350 RPM'de 5 saattir.

Numunelerin mikro yapısı, mekanik ve yoğunluk özellikleri, incelendi. Numunelerin mikro yapısına yönelik analizi incelemek için, optik mikro yapı, tarayıcı elektron mikroskobu SEM, ESD ve XRD analiz teknikleri kullanılmıştır. Numunelerin deneysel yoğunlukları da tespit edildi. Sertlik özellikleri, mekanik özellikleri olarak ölçüldü. Numunelere yönelik aşınma testi, Gamry Potentiostat 3000 kullanılarak gerçekleştirildi. Bir mikro yapı olarak, kısmen güçlendirici partiküllerin olduğu bir yapı homojen olarak elde edilen numunelerde dağılmıştır. Numunelerin çoğuna yönelik kristal büyüklük beklendiği gibi azalmıştır. XRD eğrilerinde genişleyen zirve olarak, EDX analizleri biçimsiz bir yapıyı göstermiştir. SEM analizlerine göre, artan öğütme zamanı ile ortalama partikül büyüklüğü neredeyse tüm numunelerde azalmıştır. 5 saatlik öğütme süresine kadar hiçbir kayda değer tamamlayıcı zirve yoktur. Öğütme süresi 5 saate çıkarıldığında bu aşamaların miktarının azaldığı NiBTi zirvelerinin yoğunluğundaki azalmadan belirlenebilir. Aşınma analizine yönelik olarak, sistem tarafından oluşturulan model, güvenilir ve iyi bir işleve sahip aşınma sistemini gösterir.

Anahtar Kelimeler: Nikel, bor, nanopartikül, mekanik özellikler, mikroyapı

2019, 68 sayfa
Bilim Kodu: 91

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF Ni-B-DOPED NANOPARTICLE ALLOYS PRODUCED BY POWDER METALLURGY

Tarek Mousa K. TABONAH
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehmet AKKAŞ

Ni-B-doped nanoparticle alloys have been increasingly utilized in recent times for many years in the areas of automobile, aviation, density, high-speed turbines, where many classical metals have been replaced. When the excellent properties of Ni-B-doped nanoparticle alloys are taken into account and appreciated, the effect of such materials is further increased. Nanoparticle alloys with superior properties are produced by adding different particles together. Here, the amount and distribution of particles are very important factors affecting the mechanical properties of these nanoparticles. In this thesis, Ni-B-doped nanoparticles alloys have been produced utilizing high-energy ball milling technique by altering the percentages of the constituents, i.e., Ni, B and TiC. Samples were sintered at 800 ° C for 2 hours at heating rate 10 ° C / min. The ball milling process duration is 5 h at 350 RPM.

Microstructure, mechanical and density properties of specimens were investigated. Optical microscope, scanning electron microscope SEM, ESD and XRD analysis techniques were used to investigate the microstructure analysis of the samples. The experimental densities of the samples were also determined. Hardness properties are measured as mechanical properties. The corrosion test for the samples was carried out using Gamry Potentiostat 3000. As a microstructure, a structure in which the reinforcing particles are partially homogeneously dispersed in the samples obtained. For most of the samples crystal size decreased as anticipated. Peak broadening in XRD curves, EDX analyses indicated amorphous structure. According to SEM analyses, with increasing milling time, average particle size decreased in almost all samples. There are no noteworthy supplementary peaks until 5 h milling. It can be determined from the decrease in the intensity of NiBTi peaks that, the amount of these phases decreased when the milling time increased to5 h. As for the corrosion analysis, the pattern produced by the system indicates reliable and well-functioning corrosion system.

Key Words: Nickel, boron, nanoparticles, mechanical properties, microstructure

2019, 68 pages
Science Code: 91

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca beni yönlendiren, her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet AKKAŞ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Akademik çalışmalarım süresince maddi ve manevi destekleriyle daima yanımda bulunan ve bugün bulunduğum yerde olmamda sonsuz katkıları olan aileme en içten sevgilerimi sunuyorum.

Tarek Mousa K. TABONAH

Kastamonu, Mayıs, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ii
TAAHHÜTNAME iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR TARAMASI 3
3. TOZ METALÜRJİSİ 6
3.1. Tanımı ve Tarihçesi 6
3.2. Üretim Aşamaları 7
3.2.1. Toz Üretimi 7
3.2.1.1. *Mekanik Yöntemler* 7
3.2.1.1.1. *Talaşlı İmalat* 7
3.2.1.1.2. *Öğütme* 8
3.2.1.1.3. *Aşındırarak Öğütme* 8
3.2.1.2. *Kimyasal Üretim Yöntemleri* 9
3.2.1.2.1. *Oksit İndirgeme* 9
3.2.1.2.2. *Sıvıdan Çökeltme* 9
3.2.1.2.3. *Isıl Bozunma* 10
3.2.1.3. *Elektrolizle Üretim Yöntemleri* 10
3.2.1.4. *Atomizasyon Teknikleri* 11
3.2.1.4.1. *Sıvı ve Su Atomizasyonu* 11
3.2.1.4.2. *Gaz Atomizasyonu* 12
3.2.1.4.3. *Savurmalı Atomizasyon* 14
3.2.2. Harmanlama ve Karıştırma 15
3.2.3. Yağlayıcılar 16
3.2.4. Sıkıştırma Prosesi (Presleme) 16
3.2.5. Sinterleme 18
3.2.5.1. *Katı Hal Sinterlemesi* 19
3.2.5.2. *Sıvı Faz Sinterlemesi* 21
3.2.5.3. *Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler* 21
3.3. Toz Metalürjisinin Avantajları Ve Dezavantajları 22
3.3.1. T/M'nin Avantajları 23
3.3.2. T/M'nin Dezavantajları 23
4. NİKEL VE ALAŞIMLARI 24
4.1. Nikel Çelikler Ve Dökme Demirler 24
4.2. Maraging Çelikleri 25

4.3. Alçak Genleşmeli Alaşımlar 25
4.4. Nikel Krom Alaşımları 26
4.5. Nikel Molibden Alaşımları 26
4.6. Bakır Alaşımları 27
5. METAL VE ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞLARI 28
5.1. Korozyonun Sınıflandırılması 28
5.2. Çukurcuk Korozyonu 29
5.3. Aralık Korozyonu 30
5.4. Seçici Korozyon 31
5.5. Galvanik Korozyon 31
5.6. Taneler Arası Korozyon 32
5.7. Tane İçi Korozyon 33
5.8. Kazımalı Korozyon 33
5.9. Tabakalaşma Korozyonu 33
5.10. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri 33
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35
6.1. Deneysel Yöntem 35
6.2. Numunelerin Hazırlanması 35
6.3. Yoğunluk Ölçümü 38
6.4. Numunelerin Mikroyapı İncelemesi 38
6.5. Numunelerin Mikrosertlik Ölçümü 40
6.6. Numunelerin Aşınma Testi 41
6.7. Numunelerin Korozyon Testi 42
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ 43
7.1. Numunelerin SEM-EDS Analiz Sonuçları 43
7.2. Numunelerin XRD Analiz Sonuçları 49
7.3. Numunelerin Korozyon Öncesi ve Sonrası SEM ve EDS Sonuçları 52
7.4. Numunelerin Korozyon Deneyleri Sonuçları 54
7.5. Numunelerin Mikrosertlik Sonuçları 56
7.6. Numunelerin Yoğunluk Ölçüm Sonuçları 57
7.7. Numunelerin Aşınma Deneyleri Sonuçları 57
8. GENEL SONUÇLAR 62
KAYNAKLAR 64
ÖZGEÇMİŞ 68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MA	Mekanik Alaşımlama
KHR	Katı Hal Reaksiyonu
SEM	Tarayıcı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Ray Kırılma
EDS	Enerji-Dağılım Spektrometrisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
NRA	Nükleer Reaksiyon Analizi
DRX	Dinamik Yeniden Kristalleştirme Enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 3.1.	Bilyeli Öğütme	8
Şekil 3.2.	Aşındırarak öğütme yöntemi	8
Şekil 3.3.	Elektoliz ile toz üretimi	10
Şekil 3.4.	Su atomizasyon işlemi	12
Şekil 3.5.	Yatay gaz atomizasyonunun şematik gösterimi	13
Şekil 3.6.	Düşey gaz atomizasyon ünitesi	13
Şekil 3.7.	Döner elektrot ile savurmalı atomizasyon şematik gösterimi	14
Şekil 3.8.	Savurmalı atomizasyon yöntemleri	15
Şekil 3.9.	Tozların sıkıştırılmasında işlem sırası	17
Şekil 3.10.	Şematik olarak sinterleme sistemi	18
Şekil 3.11.	Sinterlemenin oluşma parametreleri	19
Şekil 3.12.	Katı hal sinterlemesi aşamaları	20
Şekil 5.1.	Homojen dağılımlı korozyonun şematik olarak gösterimi	29
Şekil 5.2.	Şematik olarak çukurcuk korozyonunun gösterimi	30
Şekil 5.3.	Şematik olarak galvanik korozyonun gösterimi	32
Şekil 5.4.	Taneler arası korozyon	32
Şekil 6.1.	Gezegen hareketli bilyalı öğütücü	36
Şekil 6.2.	a) kalıp b) Specac GS15011 pellet cihazı.	36
Şekil 6.3.	Atmosfer kontrollü ısıl işlem fırını.	37
Şekil 6.4.	Sinterleme işlemleri	38
Şekil 6.5.	Optik mikroskop	39
Şekil 6.6.	FEI QUANTA 250 FEG SEM analiz cihazı	39
Şekil 6.7.	Bruker D8 Advance XRD analiz cihazı	40
Şekil 6.8.	SHIMADZU HMV-G21 model mikrosertlik ölçüm cihazı	41
Şekil 6.9.	UTS Tribometer T10 Aşınma cihazı	41
Şekil 6.10.	Reference 3000 Potansiyostat / Galvanostat / ZRA cihazı	42
Şekil 7.1.	Üretilen numunelerin SEM görüntüleri	44
Şekil 7.2.	1 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları	45
Şekil 7.3.	2 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları	46
Şekil 7.4.	3 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları	47
Şekil 7.5.	4 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları	48
Şekil 7.6.	5 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları	49
Şekil 7.7.	Nanopartikül katkılı Ni-B alaşımların XRD grafiği	50
Şekil 7.8.	Ni-B faz diyagramı	51
Şekil 7.9.	Ni-Ti faz diyagramı	51
Şekil 7.10.	Numunelerin korozyon öncesi ve sonrası SEM-EDS analizleri	53
Şekil 7.11.	Üretilen numunelerin Tafel eğrileri	54
Şekil 7.12.	Üretilen numunelerin mikrosertlik değerleri	56

Şekil 7.13. Üretilen numunelerin aşınma hızı ve sürtünme katsayısı 58
Şekil 7.14. Üretilen numunelerin aşınma yüzeyleri ve EDS analizleri..... 60

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. *Klasik sinterleme aşamaları* 19
Tablo 3.2. *Sinterleme prosesini etkileyen faktörler ve etkileri* 22
Tablo 6.1. *Numunelerin üretim parametreleri* 35
Tablo 7.1. *Üretilen numunelerin elektrokimyasal sonuçları* 55
Tablo 7.2. *Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri* 57

1. GİRİŞ

Nikel, yüksek çözünürlüğe sahip demir, krom ve kobalt gibi çeşitli elementlerle alaşımlanabilen bir elementtir. Ni esaslı alaşımlar, gaz türbini parçaları, tıbbi uygulamalar ve nükleer sistemleri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu alaşımlar, aşınma direnci, korozyon ve termal yorulma problemlerini çözebilir. Bu özellikler, yeni Ni-esaslı alaşımların geliştirilmesine öncülük etmektedir. Birbiriyle temas halinde olan ve aşınmaya maruz kalan rulman, dişli ve kam gibi makine parçalarının geliştirilmesi hayati öneme sahiptir. Günümüzde, aşınma oranlarını azaltmak için yeni malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Öte yandan, triboloji çalışmaları, sürtünme olayları, yağlama ve aşınmayı içeren olayları analiz ederek ve araştırarak makine parçaların sürtünme ve aşınmasını azaltmak için farklı yollara odaklanmaktadır [1-5].

Ni-B alaşımları, hidrojenasyon süreçleri ve katalitik aktiviteleri olmak üzere çeşitli avantajlara sahiptir. Ayrıca, aşındırıcı ortamlarda çok çeşitli uygulamalarda aşınma ve sürtünmeyi azaltmak için elektrolitik Ni-B kaplamalar kullanılmıştır. Ni_2B intermetalik fazlar yüksek sertlik, yüksek kimyasal ve termal kararlılık özelliklerine sahip olduğu için çok iyi bilinmektedir [6-8].

Nikel ve borun ergime sıcaklıkları arasında büyük farklılıklar vardır ve bu nedenle Ni-B esaslı alaşımları ergitme esaslı yöntemlerle üretmek zordur. Bu zorluğun üstesinden gelmek için mekanik alaşımlama yöntemi kullanılabilir. Bu şekilde ergime dereceleri nikel ve borun ergime derecelerinden daha düşük olan Ni-B intermetalikleri üretilebilir [9-10]. Nikel ve bor arasında Ni_3B, Ni_2B, Ni_4B_3 ve NiB gibi birçok intermetalik faz oluşmaktadır. Bunlar sert ve aşınma dirençli fazlardır.

Nikel esaslı alaşımların toz metalürjisi yöntemleri ile üretimi yaygın olarak yapılmaktadır. Toz metalürjisi toz üretmek, karıştırmak ve nihai ürün haline dönüştürme işlemlerini içermektedir. Dövülme ve işlenebilme özellikleri zayıf olan malzemelerin toz metalürjisi yöntemi ile üretimi daha uygundur. Örneğin gaz türbin disklerin yapımında kullanılan yüksek dayanımlı alaşımların dövülebirliği zor olduğu için, bu yöntemin yerini toz metalürjisi almıştır. Ayrıca toz tane boyut kontrolünün

kolay olması ve gaz boşuğu gibi hataların minimize edilmesi bu yöntemin diğer avantajlarıdır [11-15].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Mehr vd. (2019) Ni-B ve SiC kompozit kaplamalar üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Ni-B kompozit malzemeler % 2, 4, 6 ve 8 oranlarında SiC eklemişlerdir. Daha sonra numunelere SEM, EDS, XRD ve korozyon testlerine tabi tutmuşlardır. Sonuçlarda, SiC içeriğinin azalmasına rağmen korozyon direncinin ve sertliğin arttığını tespit etmişlerdir. En yüksek sertlik değeri olarak 1035 HV olarak belirlemişlerdir [16-18].

Deepa vd. (2015) toz metalürjisi tekniği ile akımsız Cu ve Ni-B kaplamalı B_4C parçacık takviyeli alüminyum kompozitlerin yapı ve özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada B4C parçacıklarının mikroyapı ve sertlik davranışı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Deneysel incelemeler sonucunda, B_4C parçacıklarının matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını tespit etmişlerdir. Bunun yanısıra, numunelerde B_4C parçacıkları sertlik ve gözenekliliği arttığını rapor etmişlerdir [19-20].

Gassmann (2013) Ni-B-Si kompozitlerin aşınma direncini geliştirmek için (WC + W_2C) ve Co-Cr – C lazer kaplama üzerine çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, karbürlerin matriks içindeki hacim kesri, ışın yoğunluğu ve travers hızı gibi parametre değişimlerinin kaplamaların morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. % 40 hacme kadar erimiş karbür, mükemmel bir birleşme ve çatlama olmadan kaplamalar elde edilmiştir. Bu çalışma, kompozit malzemelerin uygulanması alanında, lazer tozu kaplamanın, dolgu teli kullanılarak geleneksel kaplama kaynağından teknolojik olarak daha üstün olduğunu tespit etmiştir [21-23].

Choi vd (2001) kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık reaksiyonu sırasında doğrudan konsolidasyonla üretilen TiC/Ni–Mo kompozitlerinin korozyon ve aşınma özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır. TiC/Ni-Mo kompozitleri, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklıkta sentez reaksiyonu sırasında tek adımlı doğrudan konsolidasyonla hazırlanmış ve bunların aşınma ve aşınma özellikleri incelemişlerdir. Direkt konsolidasyondan sonra kompozitler teorik yoğunluğun %

99.8'ine ulaştığı tespit edilmiştir. Molibden ilavesi ile aşınma direncinin arttığını rapor etmişlerdir [24-26].

Song vd (2017) Ni-TiC kompozit tozunun erimiş klorürlerde elektrokimyasal olarak sentezi hakkında çalışmalar yapmışlardır. TiC ile takviyelendirilmiş Ni kompozit, 1000 °C'de etkisiz bir atmosferde ortak bir karbonizasyon işlemi ve ardından 850 °C'de erimiş CaCl2-NaCl'de elektro-kimyasal indirgeme işlemi kullanılarak bir NiO / Ti02 / C karışımından başarıyla üretmişlerdir. Bu çalışmada, TiC parçacıkları homojen olarak dağılmış ve Ni, kompozit toz içerisinde çok çekirdekli bir yapı oluşturmak için metalik bir matris oluşturduğu rapor edilmiştir [27].

Zohari vd. (2015) Ni-TiC nanokompozit kaplı katmanın imalatı için spark plazma sinterleme (SPS) uygulaması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Nominal bir bileşene sahip olarak ağırlıkça % 25 ila % 40 TiC içeren reaktif Ni-Ti-C tozları, yüksek enerjili değirmenlerde mekanik alaşımlama (MA) ile hazırlanmışlardır. Reaktif tozlar, St37 çelik yüzeylerde spark plazma sinterleme tekniği ile başarıyla sinterlemişlerdir. Frezeleme ve sinterleme sonrası içyspıyı incelemek için X-ışını difraktometresi (XRD) kullanmışlardır. Toz parçacıkları ve kaplanmış katmanlar, mikroyapısal incelemeler için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemişlerdir. Toz parçacıklarının ve kaplanmış katmanların enine kesitlerinde sertlik ölçümleri yapmışlardır. Reaktif tozların sinterlenmesi, Ni matrisi içinde yerinde TiC nano parçacıklarının oluşumuna yol açtığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, tek kademeli ve çift kademeli tozlarından elde edilen tabakaların sertliği sırasıyla 1250 ve 780 HV'ye yükseldiğini tespit etmişlerdir [28].

Zhang vd. (2018) Grafit içeriğinin, TiC–TiN–Mo–Ni sermetlerinin manyetik ve mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada sermetlerin sertliği, esas olarak bağlayıcı fazda çözünen içeriklerin azalmasının birleştirilmesi ve seramik taneciklerin hacim fraksiyonunun artması nedeniyle önemli ölçüde etkilenmediğini rapor etmişlerdir [29].

Cao vd. (2019) çekirdek kenarlı mikroyapı ve WC / Ni kompozitlerin özellikleri üzerine deneysel araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmada WC / Ni55 kompozitler

vakumlu sinterleme ile hazırlamışlardır. WC'nin Ni55'te çözünmesi, SEM ve XRD ile analiz etmişler ve WC çözünmesinin, kompozitlerin mikro yapısı ve mikro sertliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar, WC / Ni55 kompozitlerinde WC parçacıklarının kenarının kısmen çözündüğünü ve WC parçacıklarının bir çekirdek çerçeve yapısının oluştuğunu rapor etmişlerdir. WC parçacıkları ve matris arasında iyi bir bağlanma ile metalürjik bir arayüz oluşturduğunu vurgulamışlardır. Arayüzde M6C ve diğer sert fazlar çöktü, bu matrisin mikro sertliğini önemli ölçüde geliştirdiğini tespit etmişlerdir [30].

Mukhopadhyay vd. (2018) Ni–B, Ni–B–Mo ve Ni-B-W kaplamaların oda ve yüksek sıcaklıklardaki tribolojik davranışlarının karşılaştırmalı çalışmasını deneysel olarak araştırmışlardır. Kaplamalar, mekanik özelliklerini ve kristalliliğini geliştirmek için ısıl işlem uygulamışlardır. Kaplamaların tribolojik davranışları, farklı çalışmalarda sürtünme katsayısını ve sürtünme katsayısını ölçmek için çeşitli uygulanan normal yükler (10-50 N) ve kayma hızları (0.25-0.42 m / s) kullanılarak, bir pin üzerinde disk tipi tribolojik test yapmışlardır. Kaplamaların 500 °C'deki aşınmış yüzeyi, 100 °C ile karşılaştırıldığında daha yüksek tribolojik davranışlara yol açan kayganlaştırıcı oksit sırları ile karakterize edildiği tespit etmişlerdir [31].

Li vd. (2019) Ni-B kaplı Ti çekirdek kabuklu toz kullanılarak gelişmiş mikroyapı modifikasyonu üzerine araştırmalar yapmışlardır. Ti ve Ni-B tozlarının kullanılmasının bir başka pozitif rolü, her Ti partikülünde, çok sayıda düşük enerjili bariyer heterojen çekirdeklenme bölgelerinin ve pim noktalarının yoğunluğunun üretildiği, yerinde TiB oluşumu olduğunu vurgulamışlardır. Bu daha ince tanecik ve daha iyi eş merkezli kristalleşme sağladığını tespit etmişlerdir [32].

3. TOZ METALÜRJİSİ

3.1. Tanımı ve Tarihçesi

T/M, metal tozları ve tozlardan kütlesel malzeme ve şekillendirilmiş parça üretmenin bilim ve teknolojisidir. Bu yöntem ile metal tozlarının karıştırılıp istenen şekle preslenmesi ve kontrollü atmosferde sinterlenmesi ile parça üretimi gerçekleştirilir. T/M sayesinde döküm, kaynak, talaşlı imalat ve plastik şekil verme gibi yöntemlerle üretilmesi oldukça zor veya imkansız olan çeşitli alaşımlar kolaylıkla ürün haline getirilebilmektedir [33].

T/M, metalik parçaların üretiminde bilinen en eski ve en modern üretim yöntemidir 5000 yıl öncesine dayanan, uzun ve etkileyici bir tarihçeye sahiptir. Bilinen en eski T/M yöntemi, eski Mısırlıların alet yapımında demir oksitten (Fe_2O_3) körüklerle hava üflenerek ve taş kömürü yardımıyla ısıtmak suretiyle 'sünger demir' üretimi gerçekleştirilmesidir. Wollaston tarafından 1829 yılında sıvı çözeltilerde amonyak-platin klorür çökelmesi ile başlayıp, platin sünger tozundan son ürün olarak kompakt platin üretimi yapması modern T/M başlangıcı olarak kabul edilmektedir [34,35].

1910 yılında Coolidge, preslenen tungsten tozunu yüksek sıcaklıkta sinterledikten sonra tokluğunu arttırmış ve tel şekline getirilen bu materyalin daha düşük sıcaklıklarda çalışmasını sağlamıştır. T/M'si 1920'li yıllarda uygulanan tungsten- karbür kesici parça takımların üretimi ve gözenekli bronz burçların seri üretimi uygulamaları ile kullanıma başlamıştır. Modern anlamda yeni bir parça üretim tekniği olarak teknolojide yerini ise I. ve II. Dünya Savaşları sırasında çok yüksek adetlerde demirli ve demirsiz metal üretimi ile almıştır. Yine I. ve II. Dünya Savaşları'nın sebep olduğu daha fazla üretme gereksinimleri ve otomotiv sektöründeki olağanüstü büyüme, bu yöntemin geliştirilmesi yönündeki çalışmaları hızlandırmıştır. 1980'lerde ise hızlı katılaştırma, mekanik alaşımlandırma ve toz enjeksiyon süreçleri gibi birçok yeni ve önemli toz proses teknolojisini geliştirilmeye başlanmasıyla, günümüz T/M metal filtrelerden tam yoğunluktaki mamüllere kadar çok geniş bir ürün yelpazesine sahip olmuştur [34].

3.2. Üretim Aşamaları

3.2.1. Toz Üretimi

Metal tozlarının üretiminde kullanılan teknikler, tozların birçok özelliklerini tayin eder. Tozun geometrik şekli üretim yöntemine bağlı olarak küreselden karmaşık şekle kadar çok farklı olabilmektedir. Tozun yüzey durumu da üretim yöntemine göre değişiklik gösterir. Malzemelerin çoğu, özelliklerine uygun bir teknik kullanılarak toz haline getirilebilir [36].

3.2.1.1. *Mekanik Yöntemler*

Dört ana mekanik öğütme yöntemi vardır; darbe, aşındırarak öğütme, kesme ve basma. Darbe, malzemeye çekici vurma gibi çok hızlı ve anlık uygulamaları içerir ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Aşındırarak öğütme, aşındırıcıların birbiri üzerinde sürtünme hareketi sayesinde parçacıkların boyutunun küçülmesidir. Kesme, talaşlı imalatta olduğu gibi malzemenin parçalanmasıdır. Basma, basma kuvvetleriyle bir malzeme kırılma noktasına kadar deformasyona uğratıldığında toz haline gelir [33].

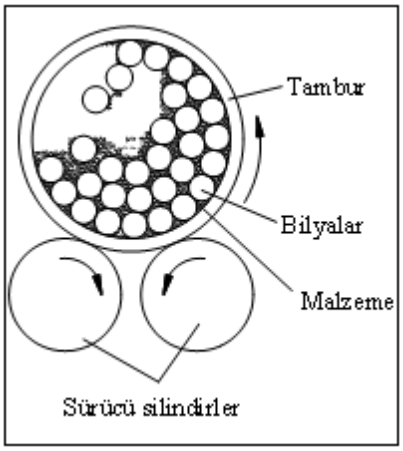
3.2.1.1.1. *Talaşlı İmalat*

Haddelenmiş malzemelerin talaşlı imalatında kesme ile düzensiz şekilli iri tozlar elde edilir. Metal işleme tekniklerinde ortaya çıkan çok miktarda talaş hurdası metal tozu için büyük bir kaynaktır. Bu hurdalar kimyasal tekniklerle temizlenir ve boyut küçültmek için öğütülürler.

Talaşlı imalat, kütüklerin parçalanmasında kolay bir tekniktir. Bu sebeple küçük ölçekli toz üretimi için kullanışlıdır. Hava ve işleme sıvılarından kaynaklanan kimyasal kirlilikleri de içeren toz özelliklerinin kontrolünün zayıflığı bu yöntemin olumsuz tarafıdır. Diğer taraftan verimsiz ve yavaştır. Bununla birlikte, başka işlemlerden elde edilen hurdaların değerlendirilmesinde uygundur [33].

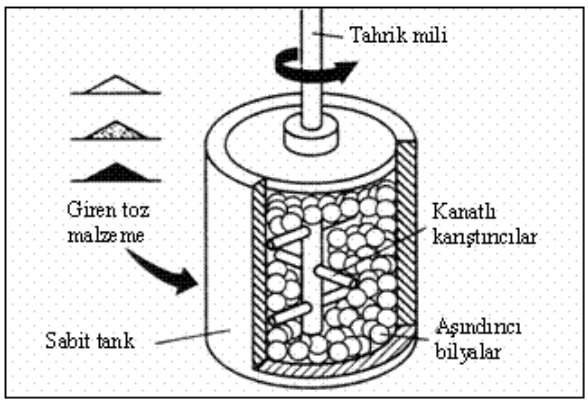
3.2.1.1.2. *Öğütme*

Öğütme; sert bilyeler, çubuklar veya çekiçler kullanılarak yapılan mekanik darbe işlemini kapsar ve gevrek malzemelerden toz üretmede kullanılan klasik bir yöntemdir. En basit cihaz şekli, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi içerisinde bilyeler ve öğütülecek malzeme doldurulan kavanoz öğütücü değirmendir. Kavanoz döndükçe bilyeler toz malzemeye sürekli olarak çarpar ve daha küçük parçalara ayırır [33].



Şekil 3.1. Bilyeli Öğütme [7]

3.2.1.1.3. *Aşındırarak Öğütme*



Şekil 3.2. Aşındırarak öğütme yöntemi [36]

Aşındırarak öğütme yöntemi, kuru ve katı haldeki tozların birbirlerine periyodik olarak kaynaklanmasına ve tekrar bu kaynakların kırılmasını sağlayarak daha ince ve

homojen bir mikroyapıya sahip yüksek dayanımlı kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılır. Aşındırarak öğütme yönteminde Şekil 3.2'de görüldüğü gibi tozlar kapalı bir kap içerisine konulur ve şaft döndürülür. Tozlar, şaft kolları ve bilyeler yardımı ile deforme edilir ve bu tozlarda kırılma ve soğuk kaynaklaşmalar meydana gelir [36].

3.2.1.2. *Kimyasal Üretim Yöntemleri*

Çoğu metal kimyasal yöntemlerle toz şekline getirilebilmektedir. Parçacık boyut ve şekli tepkime değişkenlerinin kontrolü ile ayarlanabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleri oksit indirgeme, sıvıdan çökeltme ve ısıl bozunmadır [33].

3.2.1.2.1. *Oksit İndirgeme*

Oksit indirgeme işlemi manyetik ayrıştırılmış ve ince oksit tozlar olarak öğütülmüş saflaştırılmış bir oksit ile başlar. Oksit, grafit ve kireç taşı gibi indirgeyicilerle karıştırılır ve ısıtılır. Bu ilavelerden ortaya çıkan karbon monoksit gibi gazlar içeren reaksiyonlar ile oksit indirgenir. Öğütülmüş oksidin ısıtılmış hidrojene doğrudan maruz bırakılması da aynı amaca hizmet etmek için kullanılan bir diğer yöntemdir [33].

3.2.1.2.2. *Sıvıdan Çökeltme*

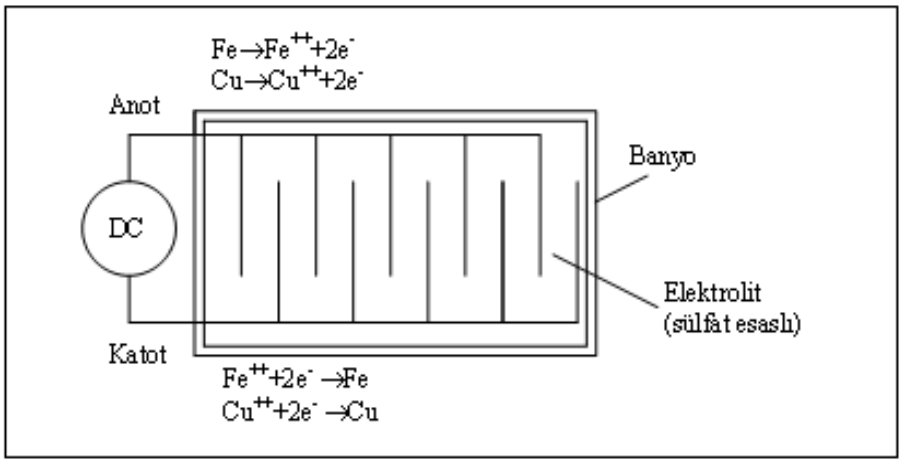
Hidrometalürjik işleme ile metal tozları üretme, bir cevher veya cevher konsantresinin sıvıdan özütleme çözeltileri ile çökeltilmesine dayalıdır. Nitrat, klorür veya sülfat gibi çözünmüş bileşikler kimyasal bileşime tabi tutularak çökeltilmiş parçacıklar üretilebilir. Kimyasal olarak çökeltilmiş tozlar 1µm civarındadır, fakat toz özellikleri işlem değişkenleri sayesinde ayarlanabilir. Çökeltilmiş tozlar küçük tane boyutuna sahiptir ve şiddetli topaklanma eğilimi gösterir. Toz saflığı genellikle %99,5'in üzerinde olup kirliliklerin büyük kısmı tepkime banyosundan kaynaklanır. Parçacık şekli düzensiz, kübik veya bazı durumlarda süngerimsidir. Bu nedenle akış özellikleri zayıf ve paketlenme yoğunlukları düşüktür [33].

3.2.1.2.3. *Isıl Bozunma*

Bir diğer kimyasal yöntem olan ısıl bozunma ile toz parçacıkları buhar bozunması ve yoğuşturmanın birlikte kullanılmasıyla üretilebilir. Hem demir hem de nikel kendi karbonillerinin çöktürülmesiyle üretilir. İşlem bir metal ile karbon monoksitin tepkimesiyle başlar. Karbonil reaksiyon sıcaklığında gazdır ve sıcaklığın yükselmesi ve basıncın azalmasıyla ayrışır. Örnek olarak, nikel karbonil üretmek için biçimlendirilebilir nikel ile karbon monoksit eş zamanlı ısıtma ve basınç uygulanarak tepkimeye sokulur. Karbonil molekülü soğutularak sıvı hale getirilir ve saflaştırmak için kısmi damıtma kullanılır. Sıvı bir katalizörle birlikte tekrar ısıtıldığında buhar bozunması ile toz elde edilir [33].

3.2.1.3. *Elektrolizle Üretim Yöntemleri*

Bir elektroliz hücresinin katodu üzerine belirli çalışma şartlarında element tozları biriktirilebilir. Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilen hücreye uygulanan voltaj altında anodun çözünmesiyle çevrim başlar. Elektrolit içerisinden taşınım katot üzerindeki birikintinin saflaştırılmasında kullanılır. Katot üzerindeki gözenekli birikinti sıyrılır, yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Daha sonra gerilmeleri azaltmak ve uçucu maddeleri gidermek amacıyla tavlama işlemi uygulanır [33].



Şekil 3.3. Elektoliz ile toz üretimi [10]

3.2.1.4. *Atomizasyon Teknikleri*

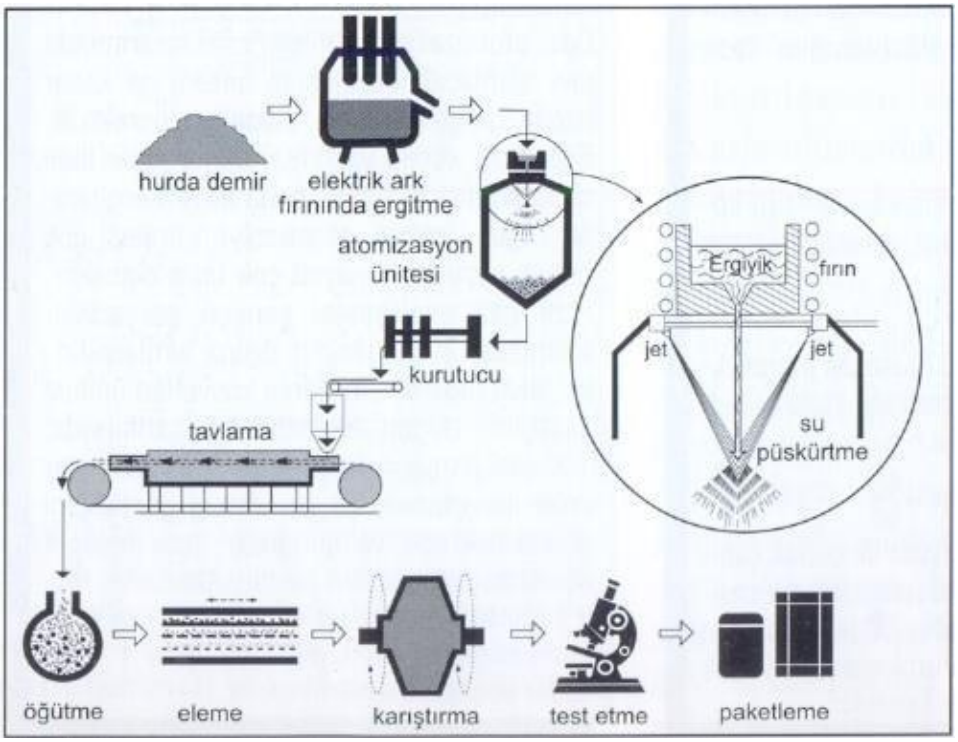
Atomizasyon ergimiş sıvıya ve sıvının damlacıklara parçalanmasına dayanır. Damlacıklar donarak parçacık haline gelirler. Yöntem çoğunlukla metaller, alaşımlar ve intermetalikler için kullanılmakla birlikte polimer ve seramiklere de uygulanmaktadır. Geniş toz boyut aralığında üretilebilmesine rağmen tipik olarak atomize tozların boyutu 150 μm'den daha küçüktür.

Atomizasyon yöntemlerinin genel olarak birkaç endüstriyel ve araştırma yöntemini kapsamaktadır. Endüstriyel metotlar;

a. Sıvı ve su atomizasyonu
b. Gaz atomizasyonu
c. Savurmalı atomizasyon (döner disk ve döner elektrot) yöntemi [33].

3.2.1.4.1. *Sıvı ve Su Atomizasyonu*

Sıvı veya su atomizasyon yöntemi su veya yağ jeti tarafından eriyik metal demetinin parçalanmasıdır. 1600°C'den düşük sıcaklıklarda ergiyen az reaktif malzemeler için suyun kullanımı yaygındır. Şekil 3.4'te çelik veya demir tozu üretiminde kullanılan su atomizasyon yöntemi şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntemde yüksek basınçlı su jetleri ergiyik demetine yönlendirilerek onun parçalanmasını ve hızlı katılaşmasını sağlar. Su genellikle birkaç jetten yönlendirilir [33].



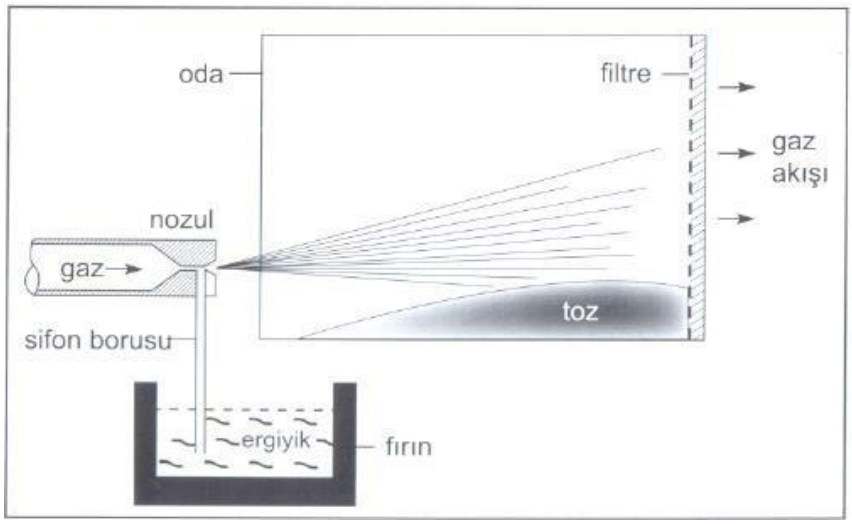
Şekil 3.4. Su atomizasyon işlemi [33]

Su atomizasyon yönteminde ana kontrol değişkeni basınçtır. Daha yüksek su basıncı, daha yüksek su hızı ve daha küçük parçacık boyutu meydana getirir [33].

3.2.1.4.2. *Gaz Atomizasyonu*

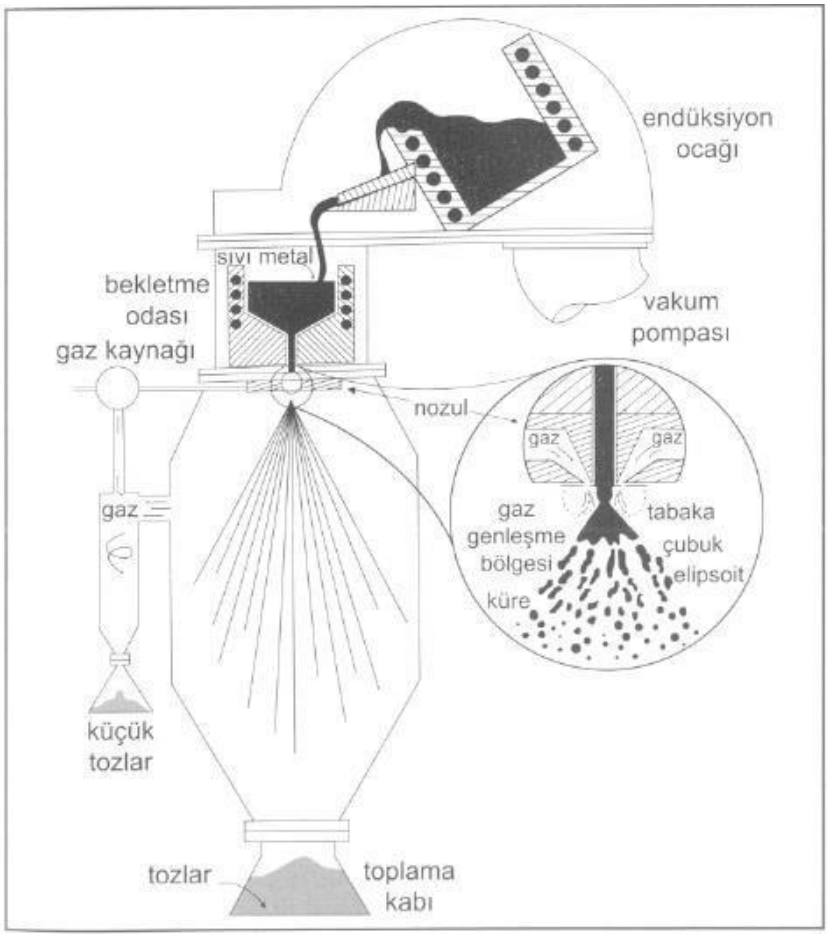
Gaz atomizasyon yöntemi hava, nitrojen, argon ya da helyum gibi yüksek hızlı gazlar tarafından sıvı metalin parçalanmasıdır. Nozul çıkışında parfümün püskürtülmesi gibi hızlı gaz genleşmesi sayesinde enerji sıvı metal demetine aktarılır. Böylelikle sıvı metal demetinde damlacık oluşması ve bunların parçacık olarak hemen katılaşması sağlanır.

Düşük sıcaklık atomizasyon üniteleri Şekil 3.5'te gösterildiği gibi yatay şekilde tasarlanır. Nozuldan çıkan yüksek hızlı gaz, sifon etkisi meydana getirerek sıvı metali gaz genleşme bölgesine çeker. Yüksek gaz hızı daha küçük damlacıklar oluşturur.



Şekil 3.5. Yatay gaz atomizasyonunun şematik gösterimi [33]

Şekil 3.6'da yüksek sıcaklıkta ergiyen metaller için kullanılan düşey gaz atomizasyon yönteminin şematik gösterimi yer almaktadır [33].

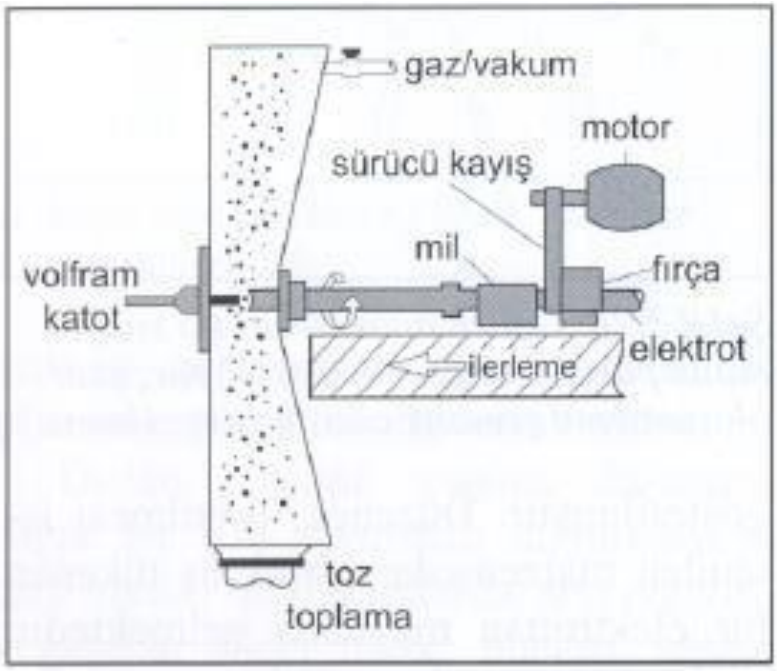


Şekil 3.6. Düşey gaz atomizasyon ünitesi [33]

3.2.1.4.3. *Savurmalı Atomizasyon*

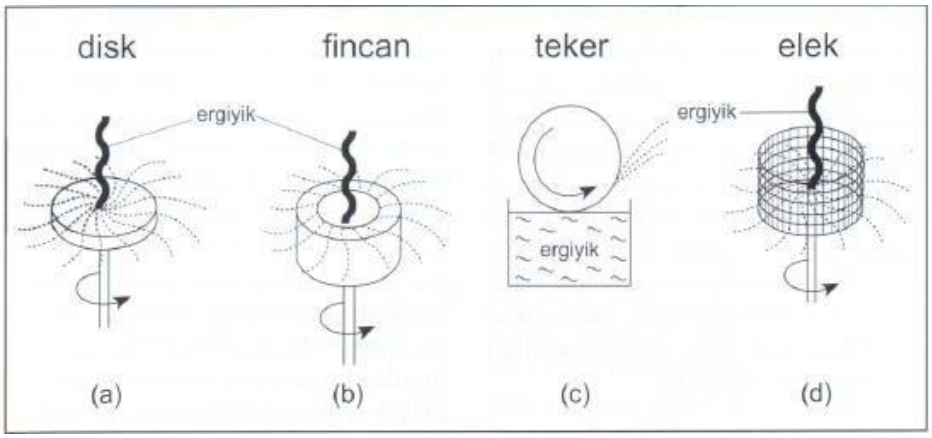
Savurmalı atomizasyon, merkez kaç kuvvetinin etkisiyle erimiş sıvı metalin savrulması sonucu damlacıkların parçalanıp katılaşmasıyla parçacık üretme yöntemidir. Pota ile temasın güçlük yarattığı yüksek sıcaklık malzemeleri veya reaktif malzemeler için çok kullanışlı bir yöntemdir.

Şematik olarak Şekil 3.7'de gösterilen döner elektrot yöntemi en eski örneklerden birisidir. Hızla dönen bir mil tungsten elektrot ile oluşturulan ark veya plazma üfleci ile ergitilir. Tozlar, anot milden ergiyen malzemenin savrularak atılmasıyla oluşturulur ve katılaşma asal gaz veya vakum ortamında yapılır.



Şekil 3.7. Döner elektrot ile savurmalı atomizasyon şematik gösterimi [33]

Savurmalı atomizasyon yönteminde, yüksek paketlenme yoğunluğu ve kolay akış özelliklerine sahip, temiz ve küresel şekilli tozlar oluşturur. Bu yöntemin olumsuz tarafları düşük üretim hızları, yüksek donanım ve işletme maliyetiyle parçacık boyutudur. Ayrıca Şekil 3.8'de savurmalı atomizasyon yönteminin çeşitleri bulunmaktadır [33].



Şekil 3.8. Savurmalı atomizasyon yöntemleri [33]

3.2.2. Harmanlama ve Karıştırma

Burada, harmanlama ile aynı metalin, aynı kimyasal özelliklere sahip farklı tane boyutundaki tozlarını karıştırması ifade edilmiştir. Karıştırma ile ise, farklı kimyasal özelliklerdeki tozları birleştirilmesi kastedilmiştir. Harmanlama, sıkıştırma öncesi, tozların tane boyutu dağılımının kontrolünü sağlamak için kullanılır. Örneğin; sinterlemeyi kolaylaştırmak için kalın taneli tozların içerisine ince taneli tozların belirli oranlarda katılması istenilebilir. Kaba taneli tozlar, daha iyi sıkıştırma özelliği gösterirken kötü sinterleme özelliğine sahiptirler. Yeni kompozisyonlar elde etmek için farklı kimyasal özellikteki tozlar karışım haline getirilir. Bazı toz metalürji parçalarının üretiminde, alaşım formülasyonları elde etmek için elementel toz karışımları kullanılır. Yükselmiş gerilme sertleşmesi oranından dolayı önceden alaşım haline getirilmiş tozları sıkıştırmak, elementel tozların belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilmiş karışım tozlarının sıkıştırılmasına göre daha zordur. Harmanlama ve karıştırma işlemlerinin olumsuz etkileri de vardır. Gereğinden fazla uzatılmış karıştırma işlemi ile toz taneleri gerilme sertleşmesine maruz kalacak ve preslemenin zorlaşmasına neden olacaktır. Ayrıca bu işlemler esnasında tozların kirlenmesi durumlarını ortadan kaldırmak gerekmektedir. Farklı tane boyutu, şekli ve yoğunluğundaki tozların karıştırılmasından sonra tekrar ayrışma görülebilir. Bu nedenle, karışım tozlarının taşınması sırasında tozları sarsıntıdan korumak veya tekrar karıştırma işlemine tabi tutmak gerekebilir [37].

3.2.3. Yağlayıcılar

Şekillendirmede meydana gelen enerji kayıplarını gidermek veya azalmak amacı ile tozlara belli yüzdelerle yağlayıcılar ilave edilmektedir. Tozlara yağlayıcı olarak toz grafit, çinko stearat, stearik asit, lityum, stearat ve acrawax katılabilir. Yağlayıcılardan stearik asit ve metal stearitler ergitme noktası düşük organik bileşiklerdir. Yağlayıcıların yoğunlukları düşük olduğundan ağırlıkça az miktar ilave edildiğinde hacim olarak büyük yer işgal ederler. Grafit tozu metal tozlara yağlayıcı olarak %1-1.5 miktarında katılır ve iyi neticeler verir.

Şekillendirme basıncı ve buna bağlı olarak yoğunluk arttıkça sıyırma basıncı da o nispette artar. Sıyırma basıncı, şekillendirilmiş parçanın kalıptan çıkarılmasını gerektiren basınç, yağlayıcının özelliğine bağlıdır. Sıyırma basıncını düşük tutan yağlayıcı iyi bir yağlayıcıdır. Kalıp malzemesinin bileşimi, sertliği ve yüzey özellikleri de sıyırma basıncını olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilir.

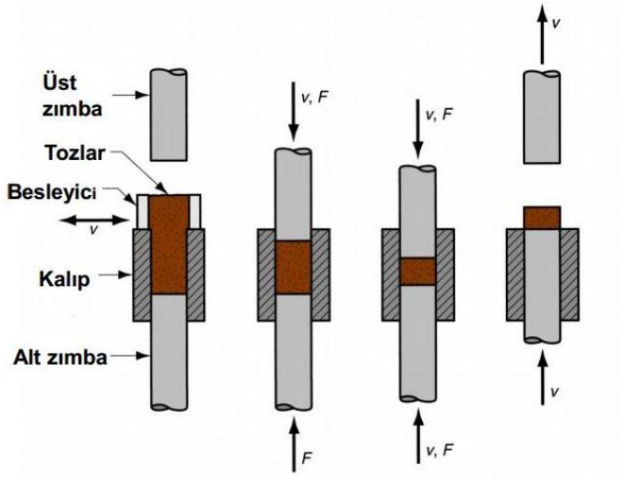
Yağlayıcılar metal tozlarına katıldığında homojen bir karışım elde etmek için yağlayıcı ile tozun yeterli derecede karıştırılması gerekir. Az karıştırma yağlayıcıdan beklenen özelliği vermediği gibi, fazla karıştırma ile de düşük ergime derecesine sahip yağlayıcının ısınarak yapışkan bir hal almasına yol açabilir. Bütün bu olumsuzluklar için karıştırma süresi önem arz eder.

Metal tozlara ilave edilen yağlayıcılar yapıştırıcı vazifesi görüp parça mukavemetini arttırdığı gibi bazı yağlayıcılar da (ergime derecesi düşük olanlar) sinterleme işlemi sırasında yanarak yapıda gözenekler oluşturabileceğinden sinterleme sonrası mukavemet ve yoğunluk artması gerektiği halde bazı durumlarda azalması sözü edilen yağlayıcının yanmasından oluştuğu kabul edilebilir [38].

3.2.4. Sıkıştırma Prosesi (Presleme)

Sıkıştırabilirlik ve birleştirme, tozların basınç altında daha yoğun bir hale getirilmesi olarak tarif edilebilir. Tozun sıkıştırabilirliği; kalıp dizaynının, parça boşluğunun tespit edilebilmesinin ve istenilen bu yoğunluğu sağlayacak pres seçiminin ana faktörlerindendir. Daha yüksek ham yoğunluğa sahip tozlar daha kısa kalıplar

gerektireceği için tercih edilmektedir. Şekil 3.9'da sıkıştırma işlemi kademeli olarak gösterilmektedir [39].



Şekil 3.9. Tozların sıkıştırılmasında işlem sırası [39]

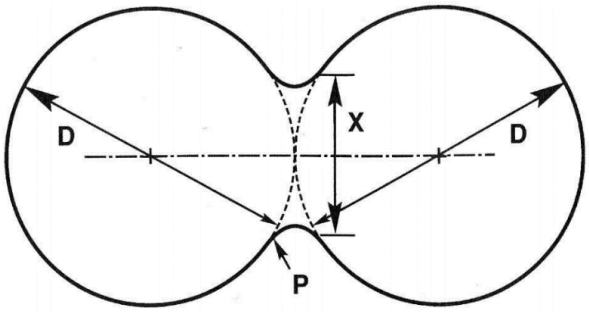
Tozun sıkıştırabilirliğine değişik faktörler etki etmektedir;

a. Ana malzemenin sertliği: bazı malzemelerin sertliğinin fazla olması sıkıştırabilmesi için gerekli olan basınç kuvvetlerinin daha fazla olmasını gerektirmektedir.
b. Tozun şekli: tozun şekli ne kadar düzensizse sıkıştırılabilirlik de o oranda düşüktür.
c. Tozun gözenekliliği: tozun içindeki küçük boşluklar presleme esnasında tozların içindeki havanın sıkışmasına dolayısı ile tozların bağlanmasına engel olur.
d. Boşluksuz tozlar en yüksek sıkıştırılabilme özelliklerine sahiptir.
e. Toz boyutu dağılımı: aynı boyutlardaki tozların sıkıştırılabilirliğini zayıflatır.
f. Farklı boyutlardaki tozların karışımı ile tozlar arası boşluklar azaltıldığı için daha iyi sıkıştırılabilirlik elde edilmektedir.
g. Metalik olmayan kalıntıların mevcudiyeti: oksit indirgeme gibi metalik olamayan malzemeler sertliklerinin çok fazla, yoğunluklarının ise az olması nedeni ile sıkıştırılabilirliğini azaltır.

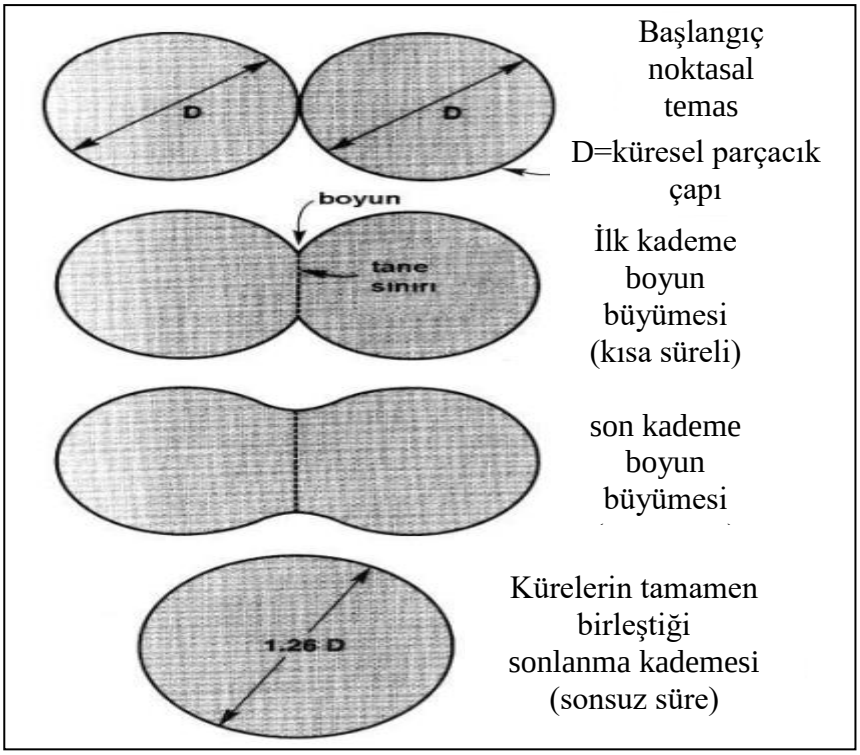
h. Katı yağlayıcılarının kullanılması: düşük ağırlıkları buna karşılık çok yer tutan hacimleri dolayısıyla katı yağlayıcıların metal karışıma etkisi sıkıştırılabilirliğini arttırır.
i. Alaşım elementleri ilavesi: grafit ve sülfür gibi alaşım ilaveleri genellikle sıkıştırılabilirliğini arttırır.
j. Sinterlenmemiş ürün yoğunluğu: ürün için kullanılan ağırlığın, numunenin mikrometre ile ölçülen boyut hacmine bölünmesi ile bulunur [39].

3.2.5. Sinterleme

Sinterleme, yüksek sıcaklıklar kullanılarak preslenmiş ham kompaktlardaki toz parçacıklarını birleştirme işlemidir. Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşılarak ya da ortadan kaldırılarak gerçekleşen sinterleme sonucu parçacıklar arasında tam ve mükemmel metalürjik bağlar oluşur. Sinterleme, ergime sıcaklığı altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak tozların birbirilerine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşmasına denir. Başka bir ifade ile teknik terminolojide sinterleme terimi, metalik veya metalik olmayan anorganik tozlardan oluşan katı ürünleri ergime sıcaklıklarını $^{1}/_{2}$ veya $^{3}/_{4}$ 'üne kadar ısıtılmaları anlamına gelmektedir. Bu işlem esnasında taneler farklı difüzyon mekanizmaları ile bir araya gelirler. Zamanla yapı içindeki boşluklar kapanır ve bu nedenle parçada çekmeler oluşur. Sonuçta yoğun bir yapı elde edilir. Genel olarak sinterleme mekanizması Şekil 3.10'daki gibi ifade edilir. Sinterlemenin oluşma parametreleri de Şekil 3.11'de gösterilmektedir [40].



Şekil 3.10. Şematik olarak sinterleme sistemi [40]



Şekil 3.11. Sinterlemenin oluşma parametreleri [39]

3.2.5.1. *Katı Hal Sinterlemesi*

Katı hal sinterlemesi, katı toz taneciklerinin hiçbir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır. Klasik katı hal sinterlemesinin aşamaları Tablo 3.1'de verilmiştir

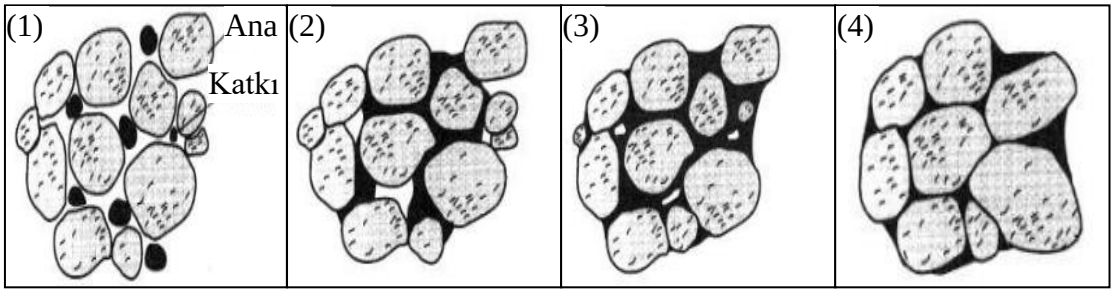
Tablo 3.1. *Klasik sinterleme aşamaları* [40]

Aşama	**Proses**	**Yüzey alan kaybı**	**Yoğunlaşma**	**Büyüme**
Yapışma	Temas oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin, %50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
Ara	Gözenek yuvarlaklaşması ve uzaması	Nerede ise açık gözeneklerin tamamının kaybı	Belirgin	Tane ve gözenek çapında büyüme
Son	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi

Bağ oluşumu, atomların yayınması ve bunu takip eden tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bağ oluşturma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk zamanlarında oluşur. Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir, fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığı etkilenmez.

Gözenek kanallarının yuvarlaklaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi gözenek kapanması ve yoğunlaşmasında gözenekler tamamen kapanır ve daha sonra gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi olan sinterlenen parçanın hacimce küçülme meydana gelir. Bu olay katı malzemelerin gözeneklere, gözeneklerdeki gazların da dış yüzeye hareketini içermektedir.

Daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun sürede yapılan sinterlemede tane büyümesi ve gözenek büyümesi olur. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez. Dolayısıyla yoğunluk artışı olmaz. Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayılma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında birçok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzeysel ve hacimsel taşınımlar olmaktadır. Yüzey taşınımlar; buharlaşma-yoğunlaşma, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacim taşınışları ise latis yayınması, tane sınır yayınması ve plastik akıştır. Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınımlar kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar. Sinterleme aşamasına yardımcı olmak ve/ veya taneleri kontrol etmek için tozlara birtakım ilaveler yapılmaktadır. Bunlar istenilen kristal yapıyı stabilize ediciler veya yapı özelliklerini iyileştiricilerdir [40].



Şekil 3.12. Katı hal sinterlemesi aşamaları [40]

3.2.5.2. *Sıvı Faz Sinterlemesi*

Sıvı faz sinterlenmesi, sinterlenme sıcaklığında bir ya da birden fazla elemanın sıvı faz oluşturmasıdır. Katkıların bir kısmı, düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşturulmasıyla sinterlemenin hızlandırılmasını sağlamaktadır. Katkılarla toz yüzeylerinde sıvı faz oluşturmanın gerektiği hızlı sinterlenebilmeye bir de basınç eklenirse çok daha yoğun parçalar üretmek mümkündür.

3.2.5.3. *Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler*

Sinterlemeyi etkileyen en önemli faktörler Tablo 3.2'de görüldüğü gibi şöyle sıralanabilir; paketleme yoğunluğu, malzeme, toz boyutu, pişirme atmosferi, sıcaklık, zaman ve ısıtma hızı. Toz paketlenmesi, şekillendirme yöntemini ve arzu edilen amaca yönelik olarak çok farklı miktarlarda olabilmektedir. Sinterleme açısından yüksek paketlenme arzu edilmektedir. İyi bir toz paketlenmesinde gözenekler küçük çaplı, dar boyut dağılımlı ve yapı içerisinde homojen olmalıdır. Yüksek paketlenmede ulaşılan dar gözenek boyut dağılımı ve küçük gözenek çapı sayesinde sinterlemede tam yoğunluğa daha düşük sıcaklıkta ve hızlı olarak ulaşılmakta ve küçük tane yapılı ürün elde edilmektedir. Bunun aksine, kümeleşmeler olmuş yapılarda kümeler arası boşluklar büyük olduğu için bunları yok etmek çok zordur. Sinterleme süresi ve sıcaklığın artması, bu büyük gözeneklerin bir kısmının daha da büyümesine yol açmaktadır. Toz kümeciği içindeki tozlar arası gözenekler çok küçük ve tozlar da birbirine çok yakın olduğu için 1200°C'de olurken, kümeciklerin birbirine bağlanmaları ve aralarındaki boşlukları gidererek makro yapıyı yoğunlaştırmaları 1500 °C civarında olmaktadır. Halbuki düşük paketlenme yoğunluğu olsa bile toz ve gözenek boyut dağılımı dar ve yapı içerisinde homojen olursa, bunlara tam yoğunluğa sinterleme mümkün olmaktadır. Bu nedenle şekillenme sırasında maksimum toz paketlenmesi, homojen ve dar boyut dağılımlı gözenek yapısı elde edilmelidir. Yapı içerisindeki büyük boşlukların sinterleme sonrası daha da büyüyerek malzemenin özelliklerini zayıflatacağı unutulmamalıdır [40].

Tablo 3.2. *Sinterleme prosesini etkileyen faktörler ve etkileri* [40]

Sinterleme İşlemindeki Değişim	Etkisi
Toz boyutunun küçülmesi	Hızlı sinterleme Maliyet artar Yüksek safsızlık miktarı Tehlike artışı
Sürenin artması	Tane büyümesi Verimlilik düşüşü Daha fazla büzülme Maliyet artar
Sıcaklığın yükselmesi	Düşük hassasiyet Özellikler iyileşir Fırın sınırlaması Gözenek büyümesi Daha az büzülme Küçük gözenek
Paketleme yoğunluğunun yükselmesi	Yüksek son yoğunluk Düzenli boyutlar Yoğunluk gradyanı Yüksek mukavemet
Katı ve alaşımda artış	Homojenlik problemi Yüksek sinterleme sıcaklığı Hızlı sinterleme Düşük sinterleme sıcaklığı
Sinterleme katkısı kullanmak	Kırılganlık Çarpılma Tane büyüme kontrolü

3.3. Toz Metalürjisinin Avantajları Ve Dezavantajları

T/M üretim tekniği bütün dünya ülkelerinde hızla yayılmaktadır. ABD'de, Japonya'da, Avrupa ve Avustralya'da T/M üretiminin sürekli olarak arttığı rapor edilmektedir. Bunun en büyük nedeni, daha ekonomik bir üretim tekniği olması ve diğer tekniklere kıyasla daha az enerji tüketilmesidir.

T/M, demir ve demirdışı parçaların üretiminde kullanılan, son derece gelişmiş bir yöntemdir. Elementel veya alaşım tozları karıştırılır ve bir kap içerisinde preslenerek sinterlenir veya ısıtılarak partiküller arasında metalürjik bağın oluşması sağlanır. Esası talaşsız metal işleme metodudur. T/M nihai parçada başlangıçtaki ham

maddenin %97'sinden fazlasını kullanmaktadır. Bundan dolayı, T/M bir enerji ve malzeme tasarruf metodudur.

Daha önce döküm, talaşlı üretim ve dövme gibi tekniklerle üretildikleri halde ekonomik sebeplerle T/M tekniğine değiştirilen sayısız parça vardır. T/M'nin diğer tekniklerle karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır [38].

3.3.1. T/M'nin Avantajları

a. İşlemeyi (talaş kaldırma) elimine veya minimize eder.
b. Yakın toleranslar ve düzgün yüzeyler elde edilir.
c. Yoğunluk ve ergime noktalarındaki farklılıklardan ötürü başka yollarla imkânsız olan alaşım ve karışımların veya karmaşık parçaların üretimi mümkündür.
d. Metal olmayan malzemeler, metal asıllı ürünlerin içinde ince ve homojen şekilde dağıtılabilir.
e. Isıl işlemle mukavemeti veya aşınma direnci yükseltilebilen malzemeler sağlanabilir (gözeneklere arzu edilen yağlayıcı maddeler emdirilebilir) [38].

3.3.2. T/M'nin Dezavantajları

a. İlk yatırım maliyeti (takımlar, presler ve sinterleme teçhizatı) oldukça pahalıdır. Seri üretim yapılmazsa aşınma payı değerleri yüksektir.
b. Metal tozların maliyeti, ingot halinde üretilen malzemelerden daha yüksektir.
c. Toleranslar talaşlı işlemlere göre daha kabadır.
d. Tozların kalıp içinde akışkanlığı sınırlıdır. Dolayısıyla yapılacak parçanın şekli kısıtlayıcı olabilir [38].

4. NİKEL VE ALAŞIMLARI

Nikel elementi bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri olarak demire çok benzemektedir. Demir kadar yüksek ergime sıcaklığına (1454 ℃) sahiptir. Nikel'in yoğunluğu demirden daha düşüktür ve sertliği de demirden daha azdır. Nikel'in özgül ağırlığı oda sıcaklığında 8,8 kg/dm^3'dür. Nikel'in magnetik özelliği ise neredeyse demire yakındır [41].

Nikel 800 -1250 ℃ arasında dövülme sıcaklığına sahiptir. Nikel 20.000 daN/mm^2 elastik modülüne sahiptir. Nikel tavlanmış halde 32 daN/ram^2 çekme dayanımına sahiptir, yoğrulmuş halde 75 daN/mm^2 çekme dayanımına sahiptir. Nikel tavlanmış halde % 28daN/mm^2 uzama göstermektedir, yoğrulmuş halde %5 uzama göstermektedir. Elastikiyet sınırı : Nikel tavlanmış halde 6 daN/mm^2, yoğrulmuş halde ise 65 daN/mm^2 elastikiyet sınırına sahiptir. Brinell sertliği : Nikel 'in tavlanmış halde Brinell sertliği 85, yoğrulmuş halde ise 200'dür [41].

Korozyon direnci olarak Nikel demirden daha dayanıklıdır. Nikelin kolay işleme özellikleri, yüksek korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu yüksek mukavemeti sayesinde, valfler, yüksek sıcaklık buhar kazanları, buhar tribünleri, ışın tüpleri ve elektronik cihazların imalatında önemli bir yere sahiptir. Nikelin en çok kullanım alanlarından biri ektro kaplama (nikelaj) olmaktadır. Nikelaj kaplama Nikel korozyona dayanıklı bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabaka ince bir krom tabakası tarafından örtülmüştür [41].

4.1. Nikel Çelikler Ve Dökme Demirler

Nikel içeriği % 3 olan çelikler, genellikle zırh çeliği olarak bilinir ve mermi darbesine dayanıklı olduğu bilinmektedir. Nikelli çelikler sertleştirme işine tabi tutulduktan sonra menevişlenmiş halde 150 kg/mm^2'ye kadar çekme dayanımı göstermektedir. Dökme demirler ise, % 3'e kadar Nikel ile alaşımlama işlemi yapıldığında sertlik özellikleri, çekme dayanımları, aşınma dayanımları, mukavemet özellikleri, işlenebilirlik özellikleri ve korozyon dirençlerinin arttığı tespit edilmiştir [41].

4.2. Maraging Çelikleri

Son günlerde gelişen teknolojiyle birlikte yeni bir alaşımlı çelikler geliştirilmiştir. Bu geliştirilen çelikler çoğunlukla % 18 Nikel, & 8-12 Kobalt, % 3-5 Molibden ve eser miktarlarda Titanyum ve Alüminyum içermektedirler. Bu çeliklerin içyapıları martenzitik özellikli çelikler ile benzerdir. Bu çelikler yaşlanma sertleşmesine tabi tutulabildiklerinden bunlara Maraging çelikleri adı verilmiştir. Bu çeliklere yaşlanma sertleşmesi uygulandığı durumlarda bunlar çok mukavemetli olmaktadır. Bu çelikler özellikle uçak ve uzay sanayisinde, hafif taşınabilir askeri köprülerde, metal sanayisinde, esktrüyon işlerinde, zımba ve baskı kolu gibi parçaların imalatında kullanılmaktadır. Bu çelikler, yüksek sıcaklıklarda mukavemet özelliklerini yitirmeden mukavemet değerlerinin büyük çoğunluğunu korurlar ve özellikle Alüminyum pres döküm kalıpları bu çeliklerden yapılmaktadır [41].

4.3. Alçak Genleşmeli Alaşımlar

Metaller ısının etkisiyle genleştiği herkes tarafından bilinmektedir. Ama bazı sanayi uygulamalarında ve kullanım alanlarında sıcaklık değişmesine bağlı olarak malzemelerin boyutunun değişmemesi arzu edilmektedir. Örneğin; her türlü kullanılan ölçüm aletleri, kumpaslar, mastarlar, mikrometreler, koronometreler, komparatörler gibi. Nikel ve demir alaşımı olan Invar çeliği % 36 Nikel içermektedir ve genellikle yukarıda saydığımız malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Invar çeliğinin soğuk ortamlarda kendini çekmesi de o oranda az olmaktadır. Günümüzde Invar çeliği sıvı gazların denizden taşınma işleminde ve karada depolanma işleminde kullanılan tank imalatında kullanılmaktadır. Farklı Nikel ve demir alaşımları da kullanılarak metallerin ısıl genleşmesi geliştirilebilir. Örnek olarak, % 46 Nikel içeren Nikel-demir alaşımının ısıl genleşmesi neredeyse Platinin ısıl genleşmesi kadar iyidir. Nikel ve demir alaşımının keşfedilmesinden önce elektrik ampullerinde iletken platin telleri kullanılmaktaydı. Platin kullanılmaması durumunda cam ve metalin farklı olan uzama özelliklerinden dolayı cam çatlamaktaydı. Nikel ve demir alaşımı, Platinin yerini alarak ülkemize ve sanayiye ekonomik katkılar sağlamıştır. Bunun yanısıra, % 78,5 Nikel içeren Nikel ve demir alaşımı eser miktarda

manyetizeme duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Bu manyetizem özelliğinden dolayı transatlantik telefon kablolarına dahil edilmektedir [41].

4.4. Nikel Krom Alaşımları

Gelişen teknolojiyle birlikte yüksek elektrik direnci, korozyon direnci ve pullanmaya karşı mukavemeti arttırmak için Nikel krom alaşımı olan ve % 80 Nikel % 20 Krom içeren alaşımlar kullanılmaktadır. Nikel ve krom alaşımları çok yüksek sıcaklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak uzun süre kullanılabilmektedir. Nikel ve krom alaşımlarına biraz daha ekonomik olması açısından % 10 ile 20 arasında demir ilave edilerek üretilen alaşımlarda mevcuttur. Bu tür alaşımlardan üretilmiş malzemelerde ıslah edilerek ıslah edilmiş alaşımlar serisi geliştirilmiştir. 2. Dünya Savaşı esnasında uçak motorlarının türbinlerinde kullanılmak üzere üretilmiş olan çelikler Nimonic çeliği olarak bilinmektedir. Nimonic çelikleri yüksek gerilme dirençleri ve yüksek sıcaklıklarda altında çalışma özellikleri sağlamaktadırlar. Bunun yanısıra, bu çelikler yakıtın yanmasıyla ortaya çıkan ürünlerden meydana gelen korozyon hasarlarını da minimize etmektedirler. Nimonic çeliklerinin ilk serisi olan A, 815 ℃ sıcaklıkta 1000 saat zaman zarfında 8,5 kg/mm^2 zorlanmaya dayanmıştır. Buna ek olarak, Nimonic 115, aynı zaman ve aynı sıcaklıkta 24 kg/mm^2 zorlanmaya dayanmıştır ve 950 ℃ sıcaklıkta 8,5 kg/mm^3 zorlanmaya dayanmaktadır [41].

4.5. Nikel Molibden Alaşımları

Her geçen gün sanayide kullanımı artmakta olan ve özellikle kimya, petrol endüstrisinde kullanılmakta olan Nikel-Molibden alaşımlarıdır. Bu alaşımlar yüksek çekme dayanımı ve yüksek korozyon dirençlerine sahiptirler. Bu Nikel ve Molibden alaşımları genel olarak % 30'a kadar Molibden ve eser miktarda da Krom içermektedirler. Bu Nikel ve Molibden alaşımları sülfürik asit, klor gazları, klorhidrik asit, fosforik asit gibi asitlere ve oksitleyici eriyiklere karşı mukavemet dirençleri oldukça yüksektir [41].

4.6. Bakır Alaşımları

Nikel ve bakır alaşımları genel olarak % 65-70 Nikel % 30-35 Bakır oranlarında ve eser miktarlarda da diğer elementler eklenerek bulunmaktadır. Normalde metaller doğal bulunduğu şekliyle kullanılmaktaydı fakat sonradan beraberce ergitilip alaşım haline getirilmesi ile geliştirilmişlerdir. Nikel ve Bakır alaşımlarına Monel denilmesi, bir zamanlar Uluslararası Nikel Şirketi'nin başkanı olarak görev yapan A. MonelPin adından kaynaklanmaktadır. Monel çeliklerinde eser miktarlarda Mangan, Karbon, Demir ve Silisyum elementleri de bulunmaktadır. Geçtiğimiz yüzyılın ortalarında Nikel, Bakır ve Çinko karışımı içeren bir alaşım serisi geliştirilmiştir. Bu geliştirilen alaşım 1900'lü yılların başlarında genellikle Alman gümüşü olarak adlandırılmıştır. İlerleyen zaman içerisinde içerisinde Gümüş olmamasından dolayı ismi Nikel gümüşü olarak değiştirilmiştir. Bu alaşım içerisinde % 5 ile 25 arasında Nikel içermektedir. Bu çeliklerin genel özellikleri renkleri çekicidir, şekillendirilebilirliği yüksektir, iyi bir korozyon direncine sahiptir. Bu çelikler genellikle mutfak eşyalarında, semaver gibi eşyalar halinde hanelerde kullanılmaktadırlar [41].

5. METAL VE ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞLARI

Korozyon, farklı şekillerde tanımlanalabilmektedir. Ancak korozyon teriminin olağan yorumlanması, "çevreyle reaksiyona girerek metalik bir malzemeye yapılan bir saldırı" şeklindedir [42]. Korozyon kavramı daha genel ve geniş bir anlamda; metal malzemelerin veya bu malzemelerin alaşımlarının doğada kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu termodinamik açıdan kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimidir. Bu malzemelerin çevresi ile bir etkileşim içerisinde taşıdığı fazla enerjiyi dışarı vermesi, entropi küçültmesi ve doğada kararlı bileşiklerine dönüşmesi şeklinde gerçekleşen doğal bir olaydır [43].

Korozyon; korozyona uğrayan metale, korozif ortam türüne, korozyon mekanizmasına ve korozyondan korunma yöntemine göre, farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır.

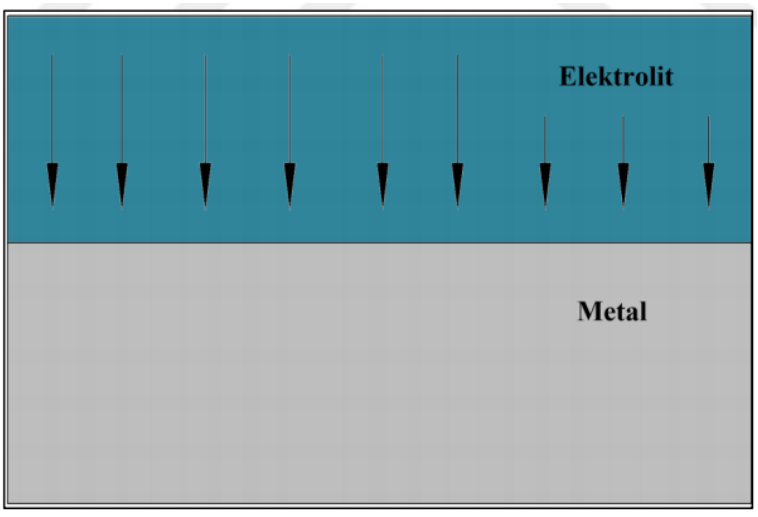
5.1. Korozyonun Sınıflandırılması

Mühendisler için geometrik olgular önemli olduğundan dolayı, korozyonun sınıflandırması korozyon mekanizmasına göre yapılmaktadır. Bu mekanizmalar aşağıda verilmektedir.

- ✓ Homojen dağılımlı korozyon
- ✓ Çukurcuk korozyonu
- ✓ Aralık korozyonu
- ✓ Seçici korozyon
- ✓ Galvanik korozyon
- ✓ Taneler arası korozyon
- ✓ Tane içi korozyon
- ✓ Kazımalı korozyon

- ✓ Tabakalaşma korozyonu
- ✓ Mekanik zorlamalı korozyon çeşitleri
  - ➢ Gerilmeli korozyon
  - ➢ Hidrojen gevrekliği
  - ➢ Yorulmalı korozyon
  - ➢ Erozyonlu korozyon
  - ➢ Kavitasyon [42].

Homojen Dağılımlı Korozyon Korozyona uğrayan metal yüzeyinin her noktasında, aynı hızda ilerleyen korozyon türüdür. Bu korozyona maruz kalan metal kalınlığı, her noktada aynı derecede değişmekte ve üniform bir kalınlık azalmasına yol açmaktadır. Korozyona uğrayan metallerin uzun süre kırılmadan ve delinmeden kalması nedeniyle, en az zarar veren korozyon türüdür [42]. Şekil 5.1'de homojen dağılımlı korozyon şematik olarak gösterilmektedir.

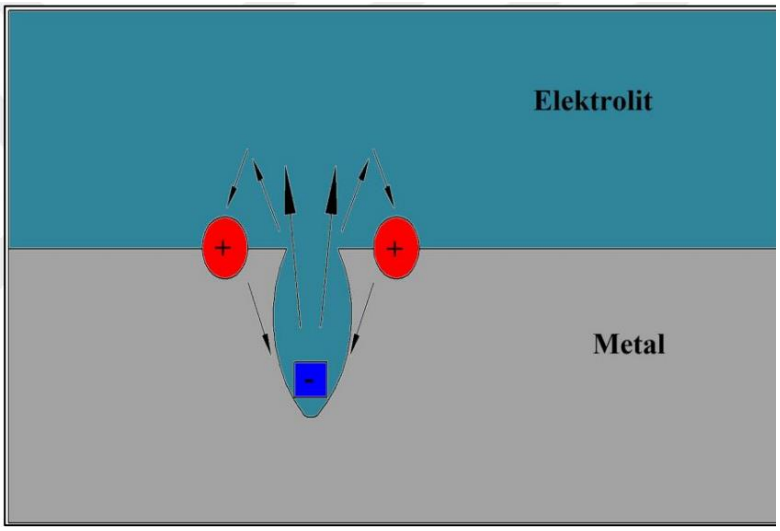


Şekil 5.1. Homojen dağılımlı korozyonun şematik olarak gösterimi [44]

5.2. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu, malzemenin pasif filmi nedeniyle korozyon boşluklarının veya çukurların oluşmasına neden olan, bölgesel bir korozyon biçimidir. Çukurcuk korozyonu (deniz yapılarında en yaygın olmakla birlikte) genellikle paslanmaz çelik,

alüminyum, titanyum, bakır, magnezyum ve nikel alaşımları gibi malzemelerde gerçekleşmektedir. Bu korozyon türü oldukça tehlikeli ve tahrip edicidir [45]. Çukurcuk korozyonunda anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin bir şekilde ayrılmaktadır. Anot bölgesi, malzemenin korozyona uğrayan yüzeyindeki herhangi bir bölgede açılan çukurun içerisindeki dar bir bölge olarak, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir bölge olarak ayırılır. Süreç içerisinde çukur gittikçe büyüyerek, o bölgedeki deformasyonun artmasına ve ince parçaların o bölgeden delinmesine neden olmaktadır [46]. Şekil 5.2'de şematik olarak çukurcuk korozyonu gösterilmektedir



Şekil 5.2. Şematik olarak çukurcuk korozyonunun gösterimi [44]

Titanyum, deniz sularında çukurcuk ve aralık korozyonu ile karakterize edilir ve birkaç yıl içerisinde bile çok az bir ağırlık kaybı görülmektedir. Çukurcuk korozyonu, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek Cl konsantrasyonu bulunan ortamlarda aktif hale gelmektedir [47]. Çukurcuk potansiyeli ve çukurlaşma direnci, artan pH klorür konsantrasyonuyla birlikte artmaktadır. Ayrıca yüzey pürüzlüğü de, çukurcuk korozyonunu etkileyen faktörlerden biridir [42].

5.3. Aralık Korozyonu

Aralık korozyonu, ısı değiştirgeci (eşanjör) plakalarının üst üste bindiği yerlerde (temas alanları), tüp ve tüp levhalarının bağlantı yerleri veya kabuklaşmanın olduğu aralıklarda oluşmaktadır. Çukurcuk korozyonu ile aynı oluşum özelliklerine sahiptir.

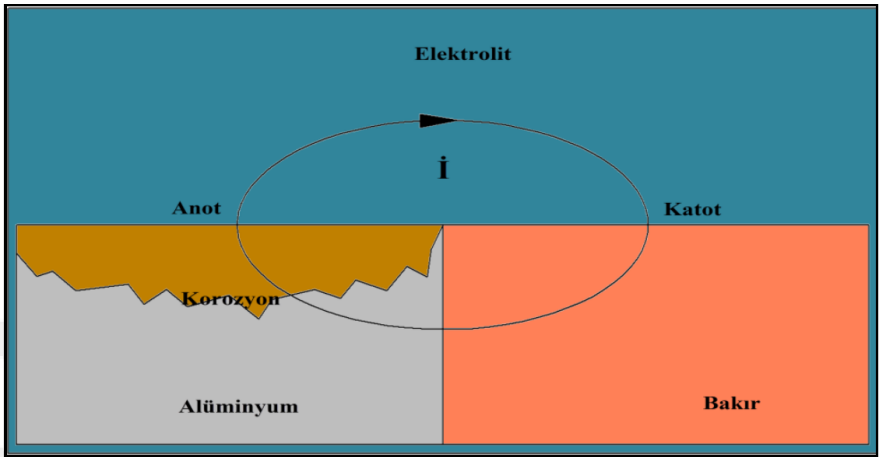
Sadece oluşum yeri farklıdır. Ara yüzeylerdeki farklı oksijen oranları, potansiyel fark yaratarak akım oluşturmakta ve metalin iyonlaşmasına neden olmaktadır. Özellikle bağlantı noktaları arasında önemli tahribatlara neden olan aralık korozyonunun hızı, önceden belirlenemez [48].

5.4. Seçici Korozyon

Seçici korozyon, alaşım içerisindeki bir elementin veya fazın daha önce çözülmesi sonucu, diğer elementin süngerimsi yapıda kalması ile oluşan korozyon türüdür. Seçici korozyon, pirinç ve lamel grafitli dökme demirlerde daha çok meydana gelen korozyon türüdür. Cu-Zn (pirinç) malzemelerde, % 15'i geçen Zn miktarı ile çinkosuzlaşma olayı meydana gelmekte ve dolayısıyla da, korozyon sonucu oluşan ürün ile çevrelenmiş bakır kalmaktadır. Ferritik lamel grafitli dökme demirlerde, grafit ile ferrit arasında potansiyel fark meydana gelmektedir. Oluşan bu potansiyel fark ile, ferrit anodik ve grafit ise katodik özellik göstermektedir. Ferrit ile grafit arasında, galvanik hücre oluşmaktadır. Bunun sonucunda, katodik özellik gösteren grafit, anodik özellik gösteren ferriti eriterek, süngerimsi (grafit iskelet) bir yapı oluşturmaktadır. Seçici korozyona uğramış bölgeler, korozyon ürünleri veya başka birikintilerle kaplıdır. Böylece, bileşen doğal şeklini koruduğu için, saldırıların keşfedilmesi zordur. Bu nedenle, bu korozyon ciddi bir malzeme hatası oluşmadan meydana gelebilmektedir [42].

5.5. Galvanik Korozyon

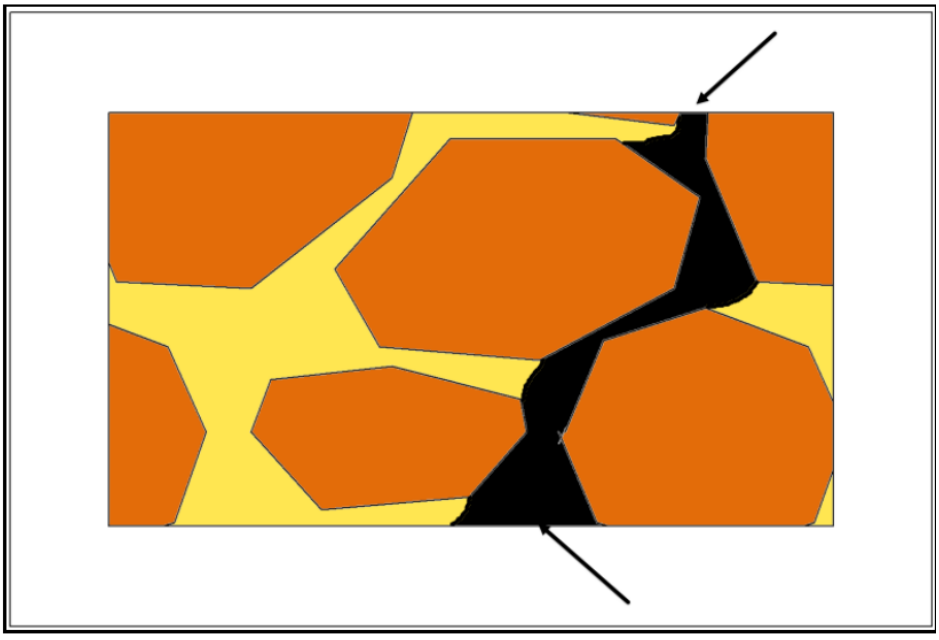
İki farklı metalden oluşan bir sistemde, metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanının anot görevini üstlenerek, korozyon hücresi oluşturan ve anot olan metalin 24 korozyona uğradığı bir korozyon türüdür. Metallerin bulunduğu ortamların koroziflik dereceleri, metaller arası mesafe, katot ve anot yüzey oranı galvanik korozyonu etkileyen faktörlerden bazılarıdır. Şekil 5.3'te şematik olarak galvanik korozyon gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Şematik olarak galvanik korozyonun gösterimi [44]

5.6. Taneler Arası Korozyon

Taneler arası korozyon, malzemede taneler arasında meydana gelen korozyon türüdür. Amorf yapılı olan tane sınırlarında potansiyelin düşük olması, bu korozyonun temel sebebidir. Taneler arasında bu potansiyel farktan dolayı, ağırlık kayıpları oluşmaktadır. Çok fazla ağırlık kayıpları görülmemesine rağmen, tane sınırlarındaki korozyon miktarının fazla olması, büyük hasarlara neden olabilmektedir. Şekil 5.4'te, taneler arası korozyon gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Taneler arası korozyon [44]

5.7. Tane İçi Korozyon

Tane içinde meydana gelen korozyon türüdür. Yaygın olarak yük altında çalışan malzemelerde meydana gelen bu korozyon türünde, anot ve katot taneler ve tane sınırı arasında oluşmaktadır. Tane içi anot olarak davranırken, tane sınırı ise katot olarak davranmaktadır. Korozyon anot görevi üstlenen tane içinde meydana gelmektedir.

5.8. Kazımalı Korozyon

Yük altında çalışan iki metal parçanın titreşim ve sürtünme ile birbiri yüzeyinde kazınan bölgede oluşan korozyon türüdür. Korozyon, bu ortama O2'in dahil olması ile oksit parçacıklarının oluşumu ile gerçekleşmektedir.

5.9. Tabakalaşma Korozyonu

Metal malzemenin yapı içerisinde, nem etkisi ile haddeleme yönünde uzamış tane sınırlarında meydana gelen ve iki tabakanın birbirinden ayrılması şeklinde ortaya çıkan korozyon türüdür. Endüstriyel sistemlerde ve deniz uygulamalarında (özellikle Al ve alaşımlarında) görülmektedir.

5.10. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri

Gerilmeli Korozyon: Gerilim altında çalışan ve yapısında mikro çatlaklar bulunan malzemelerde, sıkça rastlanan bir korozyon türüdür. Genellikle NH3, SO2 içeren endüstriyel ortamlarda ve marina uygulamalarında karşılaşılan (tehlikeli) bir korozyon türüdür. Bu korozyonun önlenmesinde, birkaç faktör önemli rol oynamaktadır. Bunlar, malzemeye uygulanan gerilimin azaltılması, ortamın nötür olarak ayarlanması ve malzeme seçimidir.

Hidrojen Gevrekliği: Daha çok kafes yapısı hacim merkezli kübik olan metallerde meydana gelen korozyon türüdür. Genellikle, petrol ve kimya endüstrisinde kullanılan malzemelerde rastlanmaktadır. Katot reaksiyonu sonucunda malzemede

26 açığa çıkan hidrojen, malzemede basınç bölgeleri oluşturmaktadır. Bu basınç, iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır.

Yorulmalı Korozyon: Değişen yük altında çalışan malzemelerde sık görülen, tane içi bir korozyon türüdür. Malzemeler, uzun süre çalışması sonucu yorulduğu için, daha küçük gerilmeler altında çatlayabilmektedir. Özellikle raylı sistem kullanılan tekerleklerde meydana gelen korozyon türüdür.

Erozyon Korozyonu: Akışkan ortamında çalışan malzeme ve akışkanın bağıl hızının yüksek olduğu koşullarda meydana gelen korozyon türüdür. Genel olarak sıvının yön değiştirdiği boru dirseklerinde ve pompalarda sıklıkla rastlanan bir korozyon türüdür.

Kavitasyon: Sıvı içindeki malzeme yüzeyinde oluşan korozyon türüdür. Sıvının akışı sırasında akışkan içerisindeki herhangi bir sebepten dolayı oluşan hava kabarcıkları, malzeme yüzeyine temas ettiğinde patlayarak, malzeme yüzeyinde hasar oluşturmaktadır. Kavitasyon hem malzemenin, hem de ortamın hareketli olduğu durumda meydana gelmektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Deneysel Yöntem

Bu tez çalışmasında, toz metalürjisi yöntemi ile üretilen nanopartikül katkılı Ni-B alaşımların mikroyapı ve korozyon özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Nikel, Bor ve TiC tozları farklı oranlarda karıştırılarak presleme ve sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin üretim parametreleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. *Numunelerin üretim parametreleri*

Numune NO	**Ni (ağ. %)**	**B (ağ. %)**	**TiC (ağ. %)**
1	100	0	0
2	95	0	5
3	90	5	5
4	85	10	5
5	80	15	5

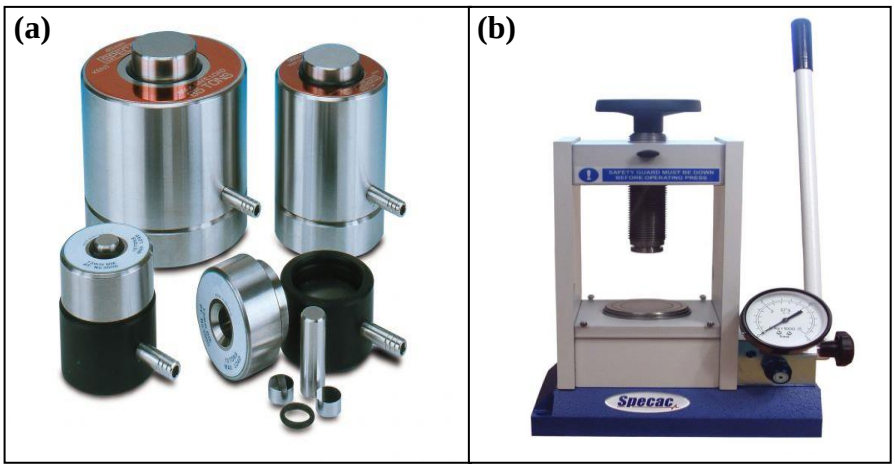
6.2. Numunelerin Hazırlanması

Ni-B-TiC toz karışımı içerisine, TiC % 5 oranında sabit tutularak, % 5, 10 ve 15 oranında bor ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım tozlar Şekil 6.1'de verilen Retsch marka PM100 model gezen hareketli bilyalı öğütücü cihaz ile 350 rpm hızda 5 saat süre ile karıştırılarak mekanik alaşımlama yapılmıştır.



Şekil 6.1. Gezegen hareketli bilyalı öğütücü

Hazırlanan tozlar soğuk presleme kalıbı içerisine yerleştirilmiştir. Soğuk presleme işleminde presleme basıncı olarak 400 MPa basınç uygulanmıştır. Presleme işlemi Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Specac marka GS15011 modeli hidrolik pellet presi (Şekil 6.2b) ile yapılmıştır. Presleme işleminde kalıp olarak, 10 mm çapında silindir şeklinde bir kalıp kullanılmıştır (Şekil 6.2a). Presleme basıncı olarak 400 MPa basınç uygulanmıştır.



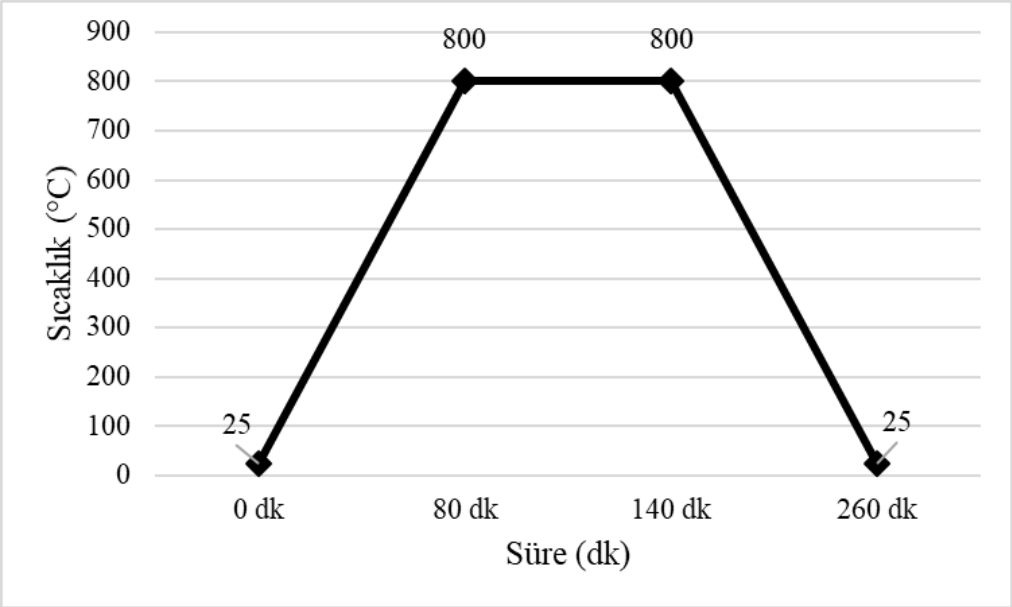
Şekil 6.2. a) kalıp b) Specac GS15011 pellet cihazı

Tozların sinterleme işlemi Kastamonu Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan atmosfer kontrollü ısıl işlem fırını (Protherm) (Şekil 6.3) ile yapılmıştır. Presleme işlemi sonrası numunelere, argon atmosferinde 800 ºC sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterleme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 6.3. Atmosfer kontrollü ısıl işlem fırını

Sinterleme işlemi toplam 180 dakikada tamamlanmıştır. Numunelerin içerisindeki yağ vb. atıkların dışarı atılması amacı ile 10 °C/dakika hızla sinterleme sıcaklığı olan 800 °C' ye 80 dakikada yükseltilmişlerdir. Sinterleme sıcaklıklarında 60 dakika sabit sıcaklıkta bekletilen numuneler, soğutma bölgesinde 120 dakikada oda sıcaklığına kadar atmosfer kontrolü altında soğutulmuşlardır. Numunelerin sinterleme işleminin bir örneği Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4. Sinterleme işlemleri

6.3. Yoğunluk Ölçümü

Üretilen numunelerin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası yoğunluklarını tespit edilmiştir. Sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri her numune için ayrı ayrı tespit edilmiştir. Yoğunlukların tespiti, üretilen numunenin ağırlığının (m) / numunenin hacimine (v) oranından hesaplanmıştır. Bu işlemlerden sonra numunelerin bağıl yoğunluk (% yoğunluk) değerleri belirlenmiştir.

6.4. Numunelerin Mikroyapı İncelemesi

Sinterleme işlemi sonrasında deney numunelerinden optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü alabilmek amacıyla metalografik işlemler uygulanmıştır. Bu uygulanan metalografik işlemler sırasıyla bakalite alma, zımparalama, parlatma ve dağlama olarak uygulanmıştır. Bakalite alma işlemi her numune için ayrı ayrı 100 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. Bakalite alınan numunelerin yüzeylerine 120, 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh zımparalar ile sırasıyla zımparalama işlemi uygulanmıştır. Daha sonra numunelerin yüzeyleri sırasıyla 3 ve 1 µ elmas süspansiyonlar ile parlatılmıştır. Son olarak ise, aşağıdaki reaktife yaklaşık olarak 10 sn. daldırma yöntemiyle dağlama işlemine tabi tutulmuşlardır.

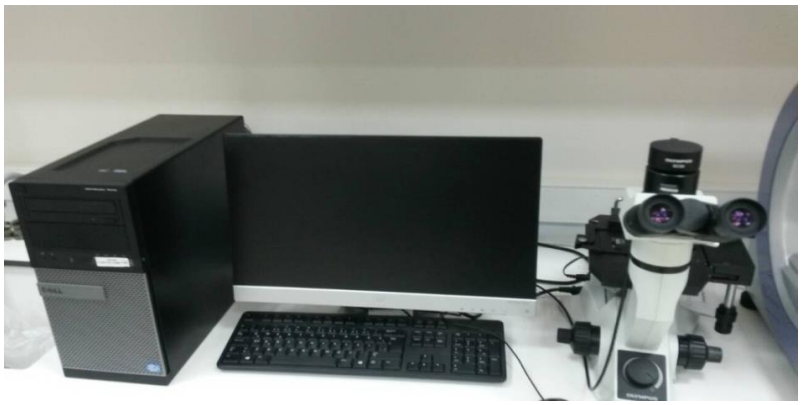
Dağlama reaktifi: 2 ml HF (Hidroflorik asit)

3 ml HCI (Hidroklorik asit)

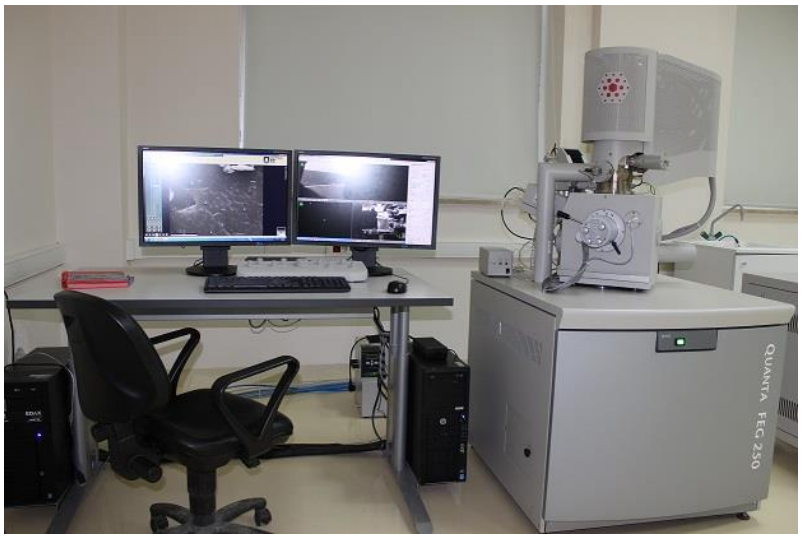
5 ml HNO_3 (Nitrik asit)

190 ml H_2O (Su)

Dağlama işlemi tabi tutulan numunelerin öncelikle optik mikroskop ile görüntüleri, Kastamonu Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan optik mikroskop ile alınmıştır (Şekil 6.5.). Daha sonrada taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında bulunan "FEI QUANTA 250 FEG" marka cihazdan alınmıştır (Şekil 6.6.).



Şekil 6.5. Optik mikroskop



Şekil 6.6. FEI QUANTA 250 FEG SEM analiz cihazı

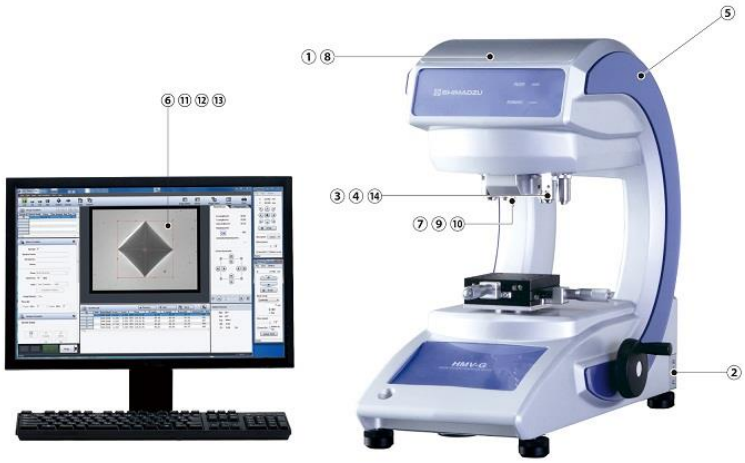
Üretilen numunelerin XRD ölçümleri Bruker D8 Advance marka cihaz (Şekil 6.7.) ile yapılmıştır. Ölçümler, Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında yapılmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD), kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 6.7. Bruker D8 Advance XRD analiz cihazı

6.5. Numunelerin Mikrosertlik Ölçümü

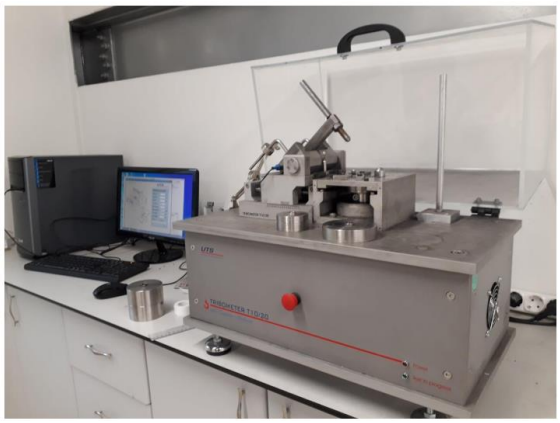
Sinterleme sonrasında, deney numunelerine metalografik işlem basamakları sırasıyla uygulandıktan sonra, bu tez çalışmasında üretilen numuneler için uygulanan presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkan sertlik değerlerinin nasıl etkilendiği mekanik bir özellik olarak araştırılmıştır. Numunelerin sertlik ölçümlerinde mikro sertlik ölçüm metodu kullanılmıştır. Bu ölçümler, Kastamonu Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan ve $HV_{0,025}$ kg yük altında SHIMADZU marka HMV-G21 model mikrosertlik ölçüm cihazı (Şekil 6.8.) kullanılarak yapılmıştır. 0,025 kg yük altında 15 saniye yük uygulanarak mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Numunelerde sertlik ölçümlerinin sağlıklı bir şekilde belirlenebilmesi için en az 5 noktadan ölçüm yapılmıştır.



Şekil 6.8. SHIMADZU HMV-G21 model mikrosertlik ölçüm cihazı

6.6. Numunelerin Aşınma Testi

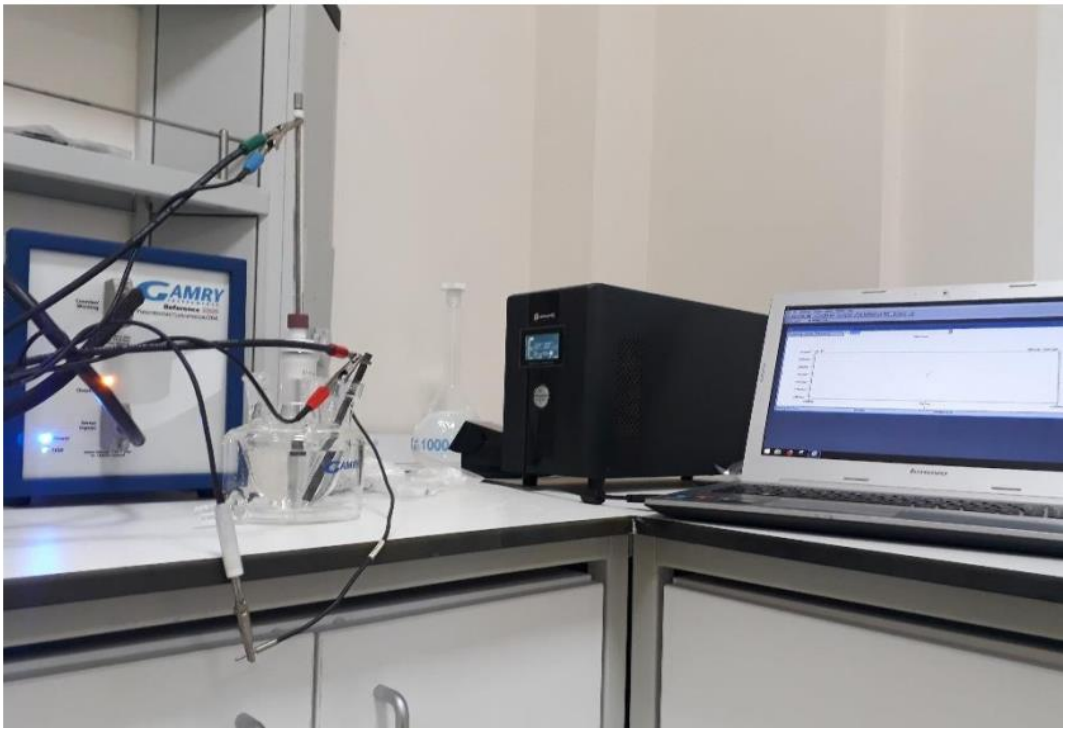
Aşınma testleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Araştırma Laboratuvarlarında bulunan UTS Tribometer T10 test cihazı ile ASTM G133 standardına uygun olarak ileri geri aşınma testi numunelerin hem alt tabakalarına hem de kaplama tabakalarına uygulanmıştır. Testler 10N sabit yükte, 350 metre kayma mesafesinde oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bilgi toplama oranı 3 Hz seçilmiştir. Aşındırıcı bilye olarak 100Cr6 malzemeden üretilmiş çapı Ø6 mm olan çelik küre bilyeler kullanılmıştır. Küre bilyeler her deney için değiştirilmiştir. Kimyasal bileşimi ve aşınma yüzeylerinin morfolojisi SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir. Şekil 6.9'da aşınma deneylerinde kullanılan aşınma cihazı verilmiştir.



Şekil 6.9. UTS Tribometer T10 Aşınma cihazı

6.7. Numunelerin Korozyon Testi

Korozyon testleri Kastamonu Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan Reference 3000 Potansiyostat / Galvanostat / ZRA cihazında ölçülmüştür. Korozyon deney düzeneği ve kullanılan cihaz Şekil 6.10' da gösterilmiştir. Korozyon deneylerine başlamadan önce hazırlanan numuneler 35 ℃'de 15 dk aseton, 15 dk distile edilmiş su ve 15 dk etanol ile ultrasonik temizlendikten sonra 60 ℃'de etüv de 45 dk kurutulmuştur.

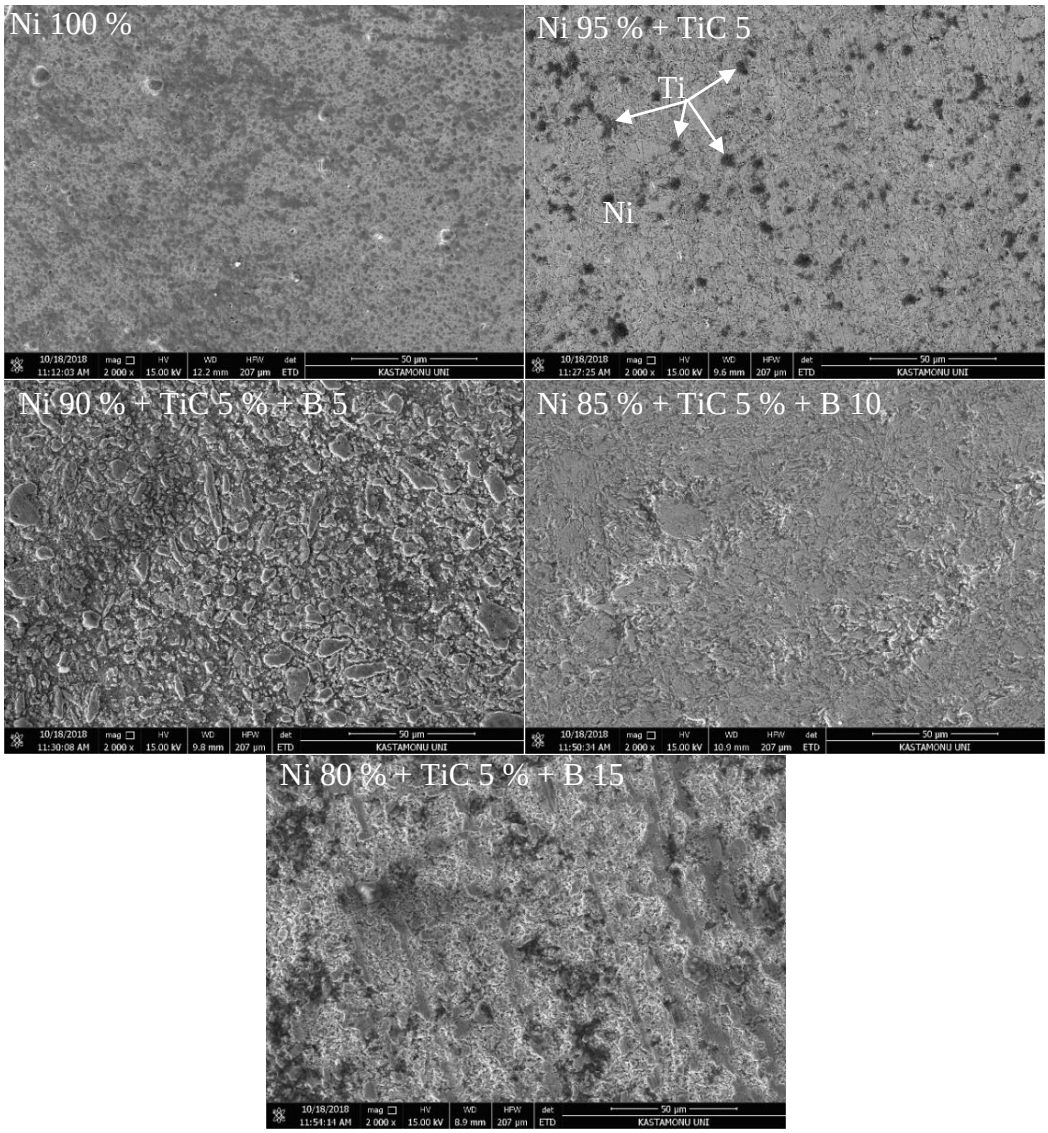


Şekil 6.10. Reference 3000 Potansiyostat / Galvanostat / ZRA cihazı

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

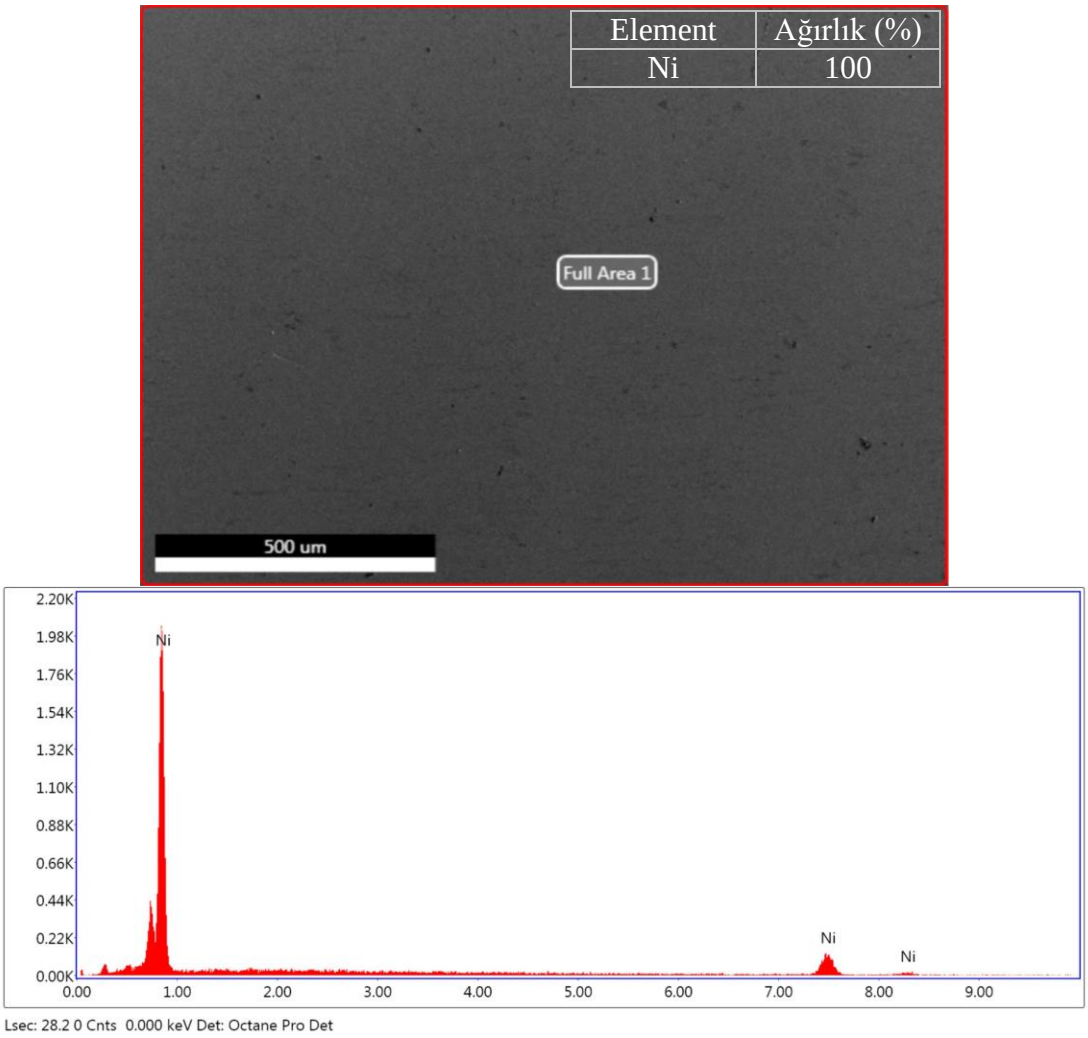
7.1. Numunelerin SEM-EDS Analiz Sonuçları

Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen nanopartikül katkılı Ni-B alaşımlarının SEM görüntüleri alınmış ve elde edilen görüntülere göre değerlendirmeler yapılmıştır. Şekil 7.1'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, % 100 Ni içeren numunenin Ni yapısı açıkça görülmektedir. Ek olarak, TiC parçacıklarının Ni +% 5 TiC içeren numunenin iç kısmında homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Üretilen numunelerde kısmen çatlaklar ve gözenekler görülmektedir. Verilen SEM görüntüleri incelendiğinde Bor ilavesi arttıkça, gözenek miktarının azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun yanısıra, verilen SEM görüntülerinde Borun içyapıda homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bor ve TiC 'ün iç yapıda homojen bir şekilde dağılması mekanik alaşımlama ve sinterleme işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir [49].



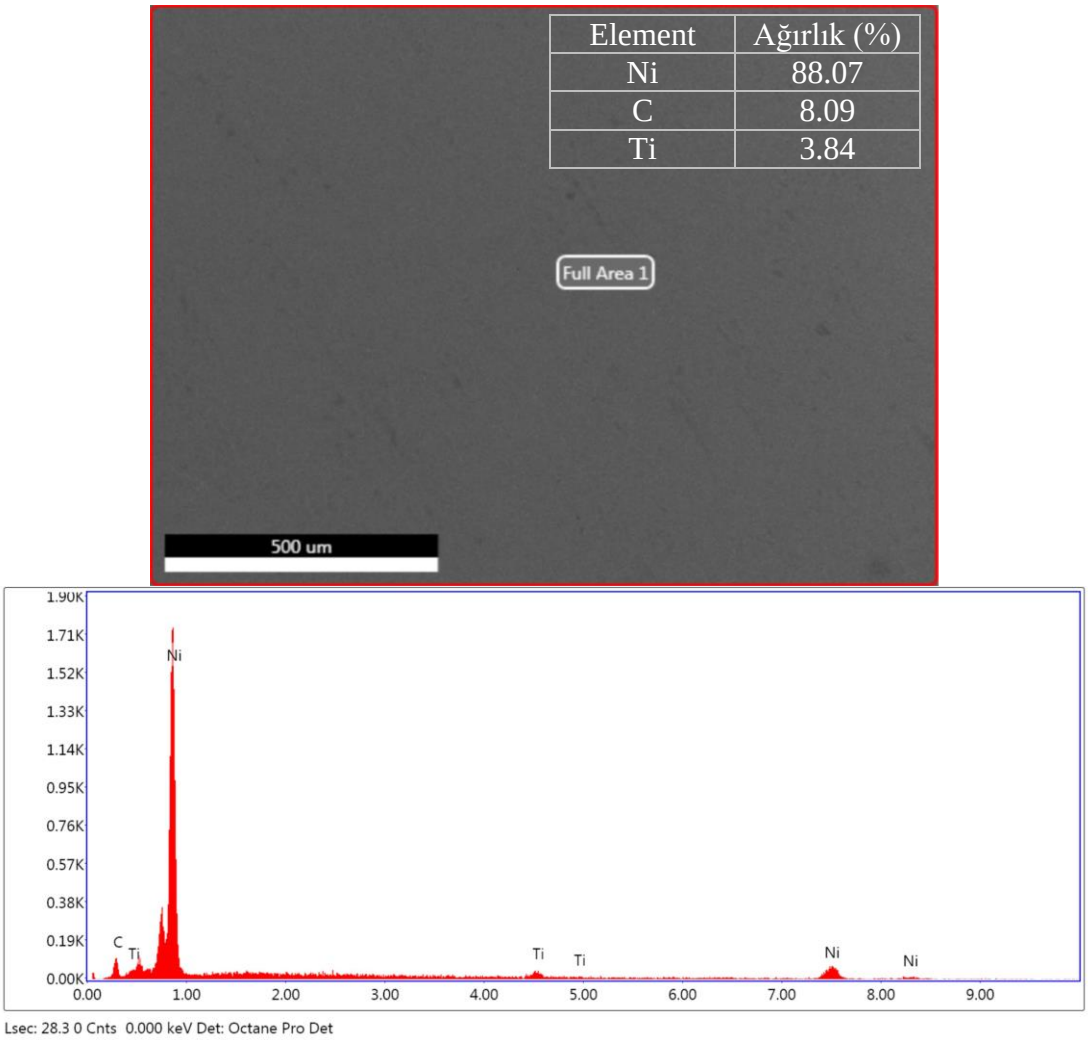
Şekil 7.1. Üretilen numunelerin SEM görüntüleri

Üretilen numunelerin EDS analizleri sırasıyla Şekil 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.



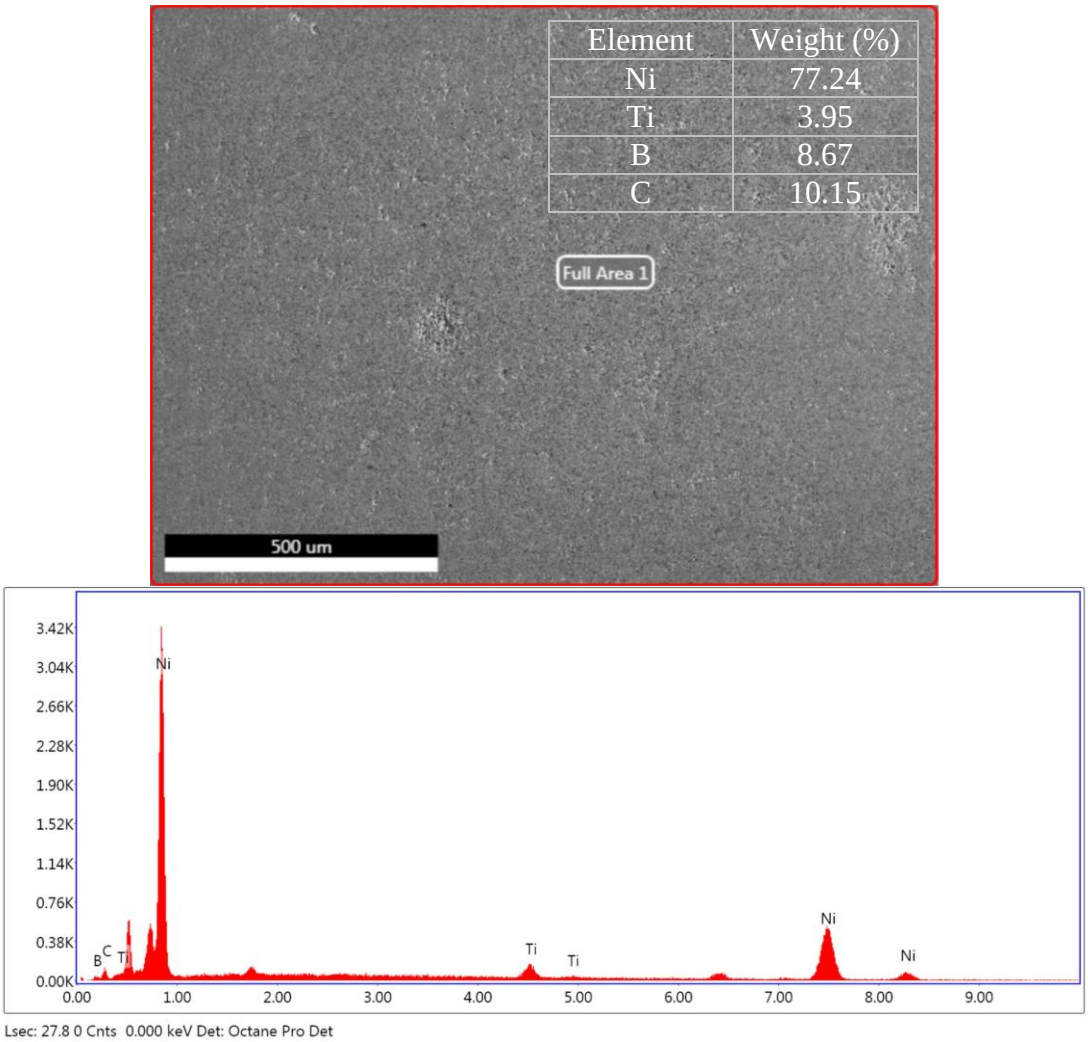
Şekil 7.2. 1 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 7.2'de verilen EDS analizi yapının % 100 Ni olduğunu görülmektedir.



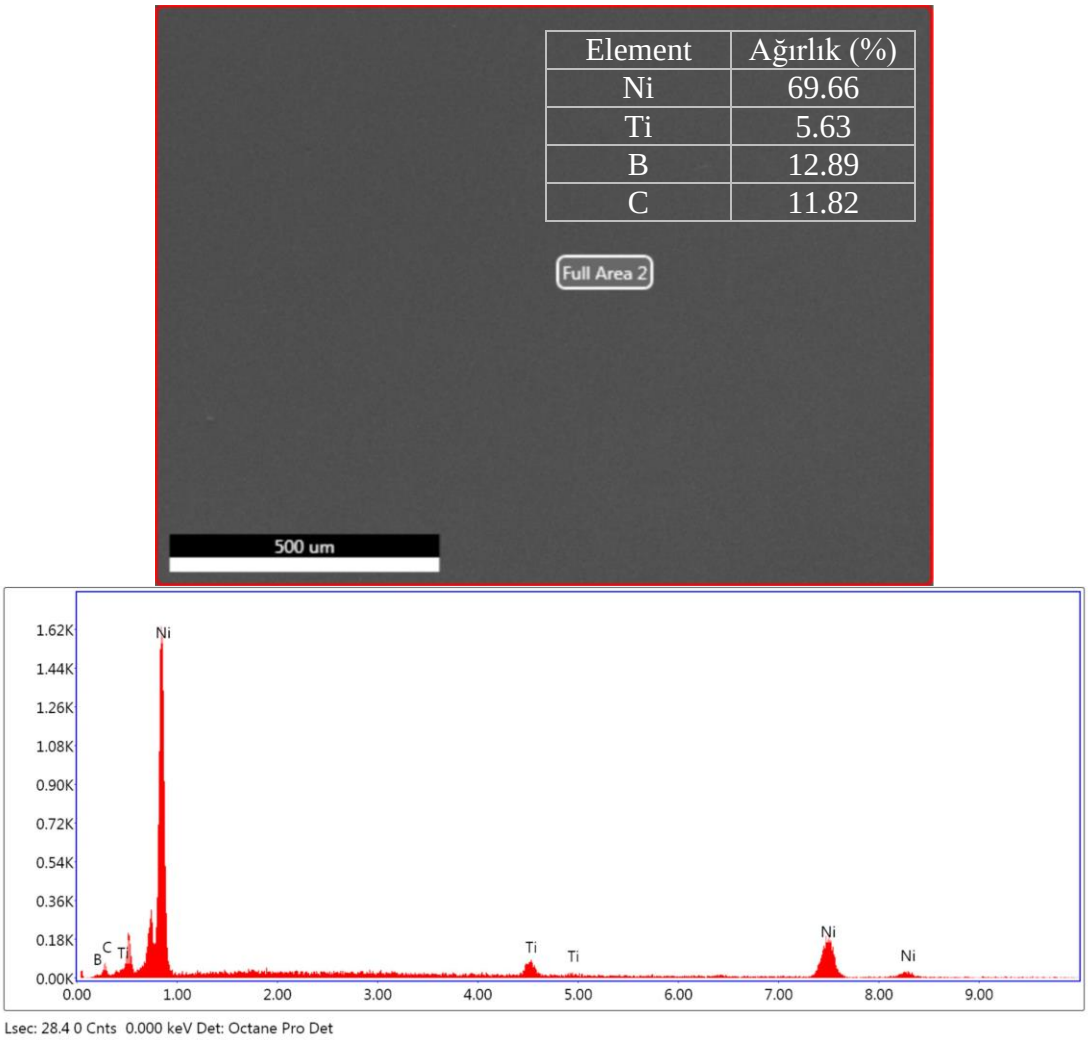
Şekil 7.3. 2 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 7.3'te verilen EDS analizi, % 95 Ni + % 5 TiC içeren 2 numaralı numuneyi desteklemektedir. İçyapıda % 88.07 Ni, % 8.09 C ve % 3.84 Ti olduğu tespit edilmiştir.



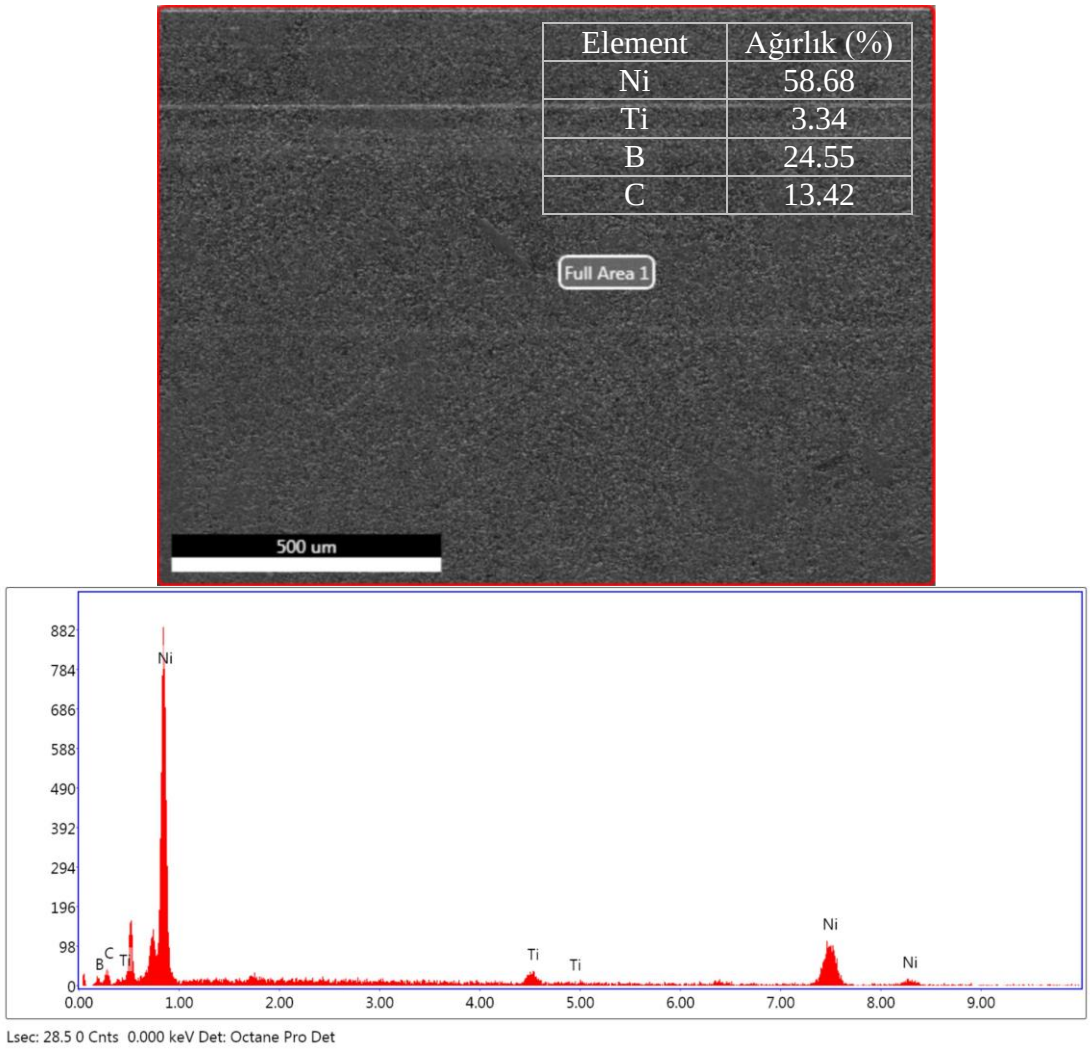
Şekil 7.4. 3 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 7.4'te verilen EDS analizi, % 90 Ni, % 5 TiC ve % 5 B içeren 3 numaralı numuneyi desteklemektedir. İçyapıda % 77.24 Ni, % 3.95 Ti, % 8.67 B ve % 10.15 C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.5. 4 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 7.5'de verilen EDS analizi, % 85 Ni, % 5 TiC ve % 10 B içeren 4 numaralı numuneyi desteklemektedir. İçyapıda % 69.66 Ni, % 5.63 Ti, % 12.89 B ve % 11.82 C olduğu tespit edilmiştir.



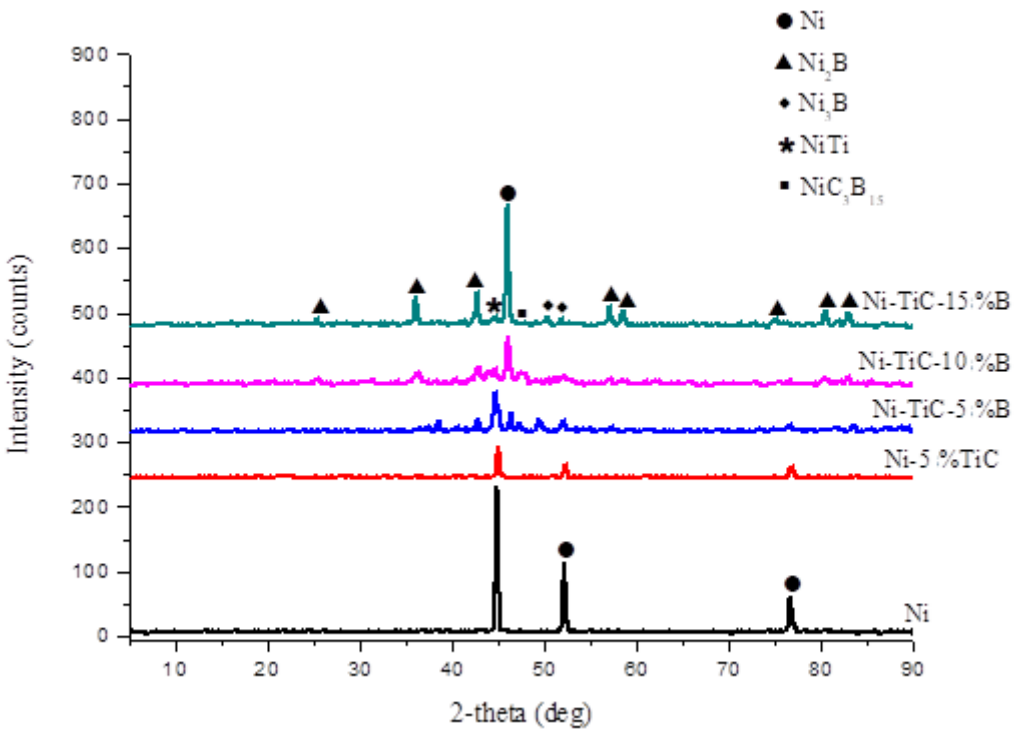
Şekil 7.6. 5 Numara kodlu numunenin SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 7.6'da verilen EDS analizi, % 80 Ni, % 5 TiC ve % 15 B içeren 5 numaralı numuneyi desteklemektedir. İçyapıda % 58.68 Ni, % 3.34 Ti, % 24.55 B ve % 13.42 C olduğu tespit edilmiştir.

7.2. Numunelerin XRD Analiz Sonuçları

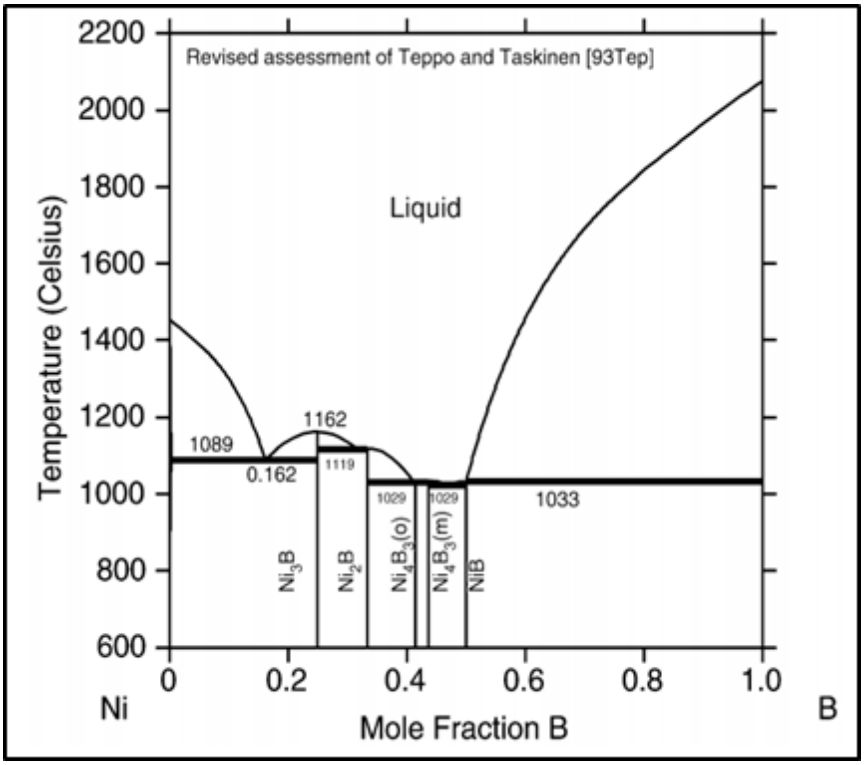
Toz metalürjisi yöntemi ile üretilen nanopartikül katkılı Ni-B alaşımların XRD grafiği Şekil 7.7'de verilmiştir. Verilen XRD grafiği incelendiğinde Ni, Ni_2B, Ni_3B, NiTi ve NiC_3B_{15} fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, Ni ve Ni_2B fazlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir. Sinterleme işlemi sırasında Ni ve B elementleri arasında Ni_2B ve Ni_3B fazları oluşmuştur. Çok az miktarda NiC_3B_{15} üçlü

fazı oluşmuştur. İlave B miktarı arttıkça, Ni_2B ve Ni_3B fazlarının şiddetinin arttığı tespit edilmiştir [50].

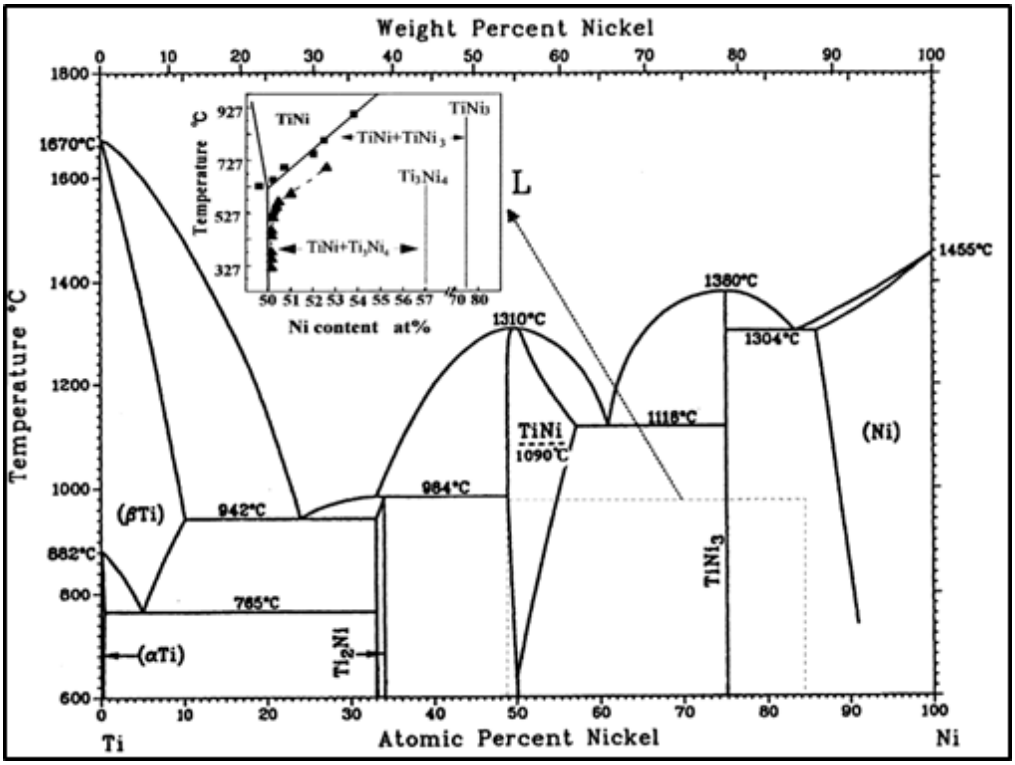


Şekil 7.7. Nanopartikül katkılı Ni-B alaşımların XRD grafiği

Ni-B ve Ni-Ti faz diyagramları sırasıyla Şekil 7.8 ve 7.9'da verilmiştir. Verilen faz diyagramlarında, fazların hangi oranlarda meydana gelebileceği açıkça görülmektedir. Ni_2B, Ni_3B ve NiTi fazları faz diyagramlarında oluşturulmuştur. Üretilen numunelerde Ni_2B, Ni3B, NiTi fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Üretilen numunelerde oluşan bu fazları EDS analizi ve XRD analizi sonuçları desteklemektedir [51].



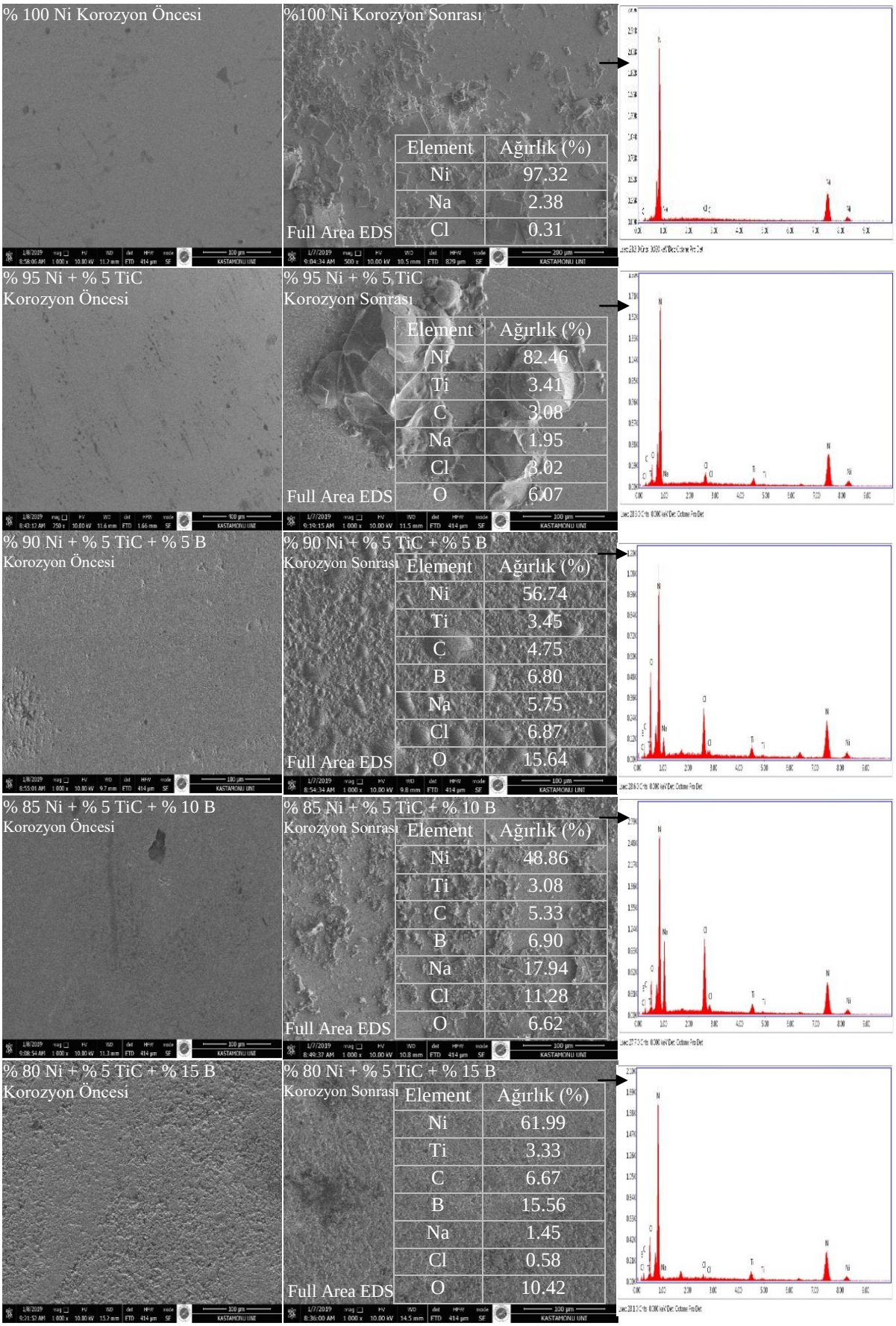
Şekil 7.8. Ni-B faz diyagramı



Şekil 7.9. Ni-Ti faz diyagramı

7.3. Numunelerin Korozyon Öncesi ve Sonrası SEM ve EDS Analiz Sonuçları

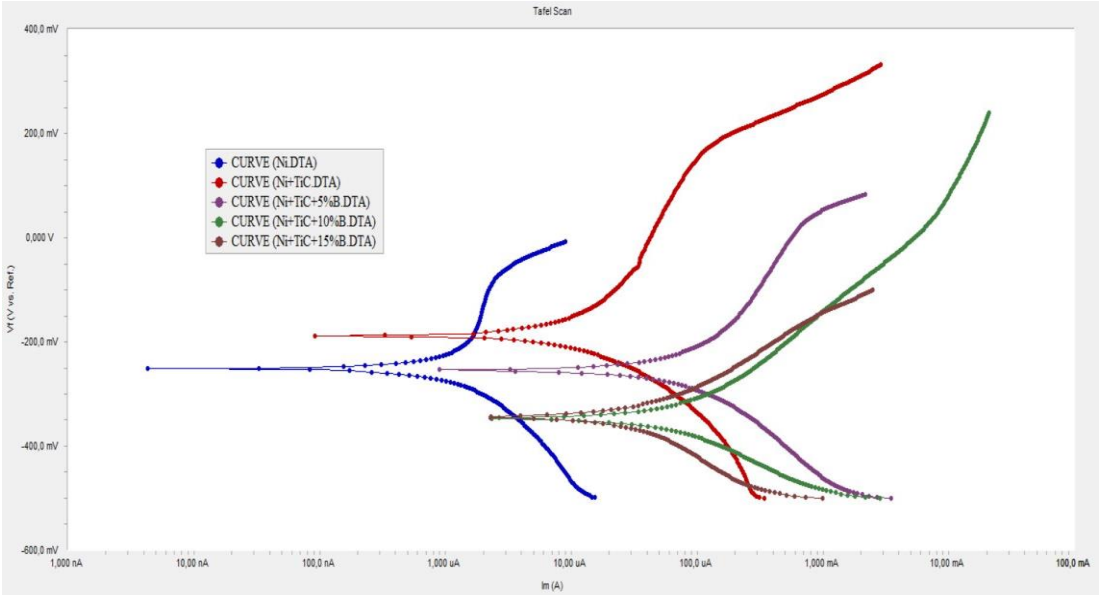
Numunelerin korozyon mekanizmasını anlamak için numunelerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM ve EDS analizleri alınmıştır. Analiz sonuçları Şekil 7.10'da verilmiştir. TiC ve B ile takviye edilmemiş numuneler için bazı bölgelerde daha homojen olarak aşındırıcı yüzey ve bu yüzeylerde oyuklaşma oluşumları gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, TiC-B takviyeli kompozit için tane sınırlarında korozyon meydana geldiği tespit edilmiştir. TiC-B malzemeleri ile Ni arasında galvanik bir korozyon olduğu düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı, Ni sürekli olarak çözünebilir ve takviyeler kompozitten ayrılmış olabilir.



Şekil 7.10. Numunelerin korozyon öncesi ve sonrası SEM-EDS analizleri

7.4. Numunelerin Korozyon Deneyleri Sonuçları

Üretilen kompozitler belirlenen %3.5 NaCl çözeltisinde korozyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda oluşan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, Şekil 7.11'de verilmiştir. Potansiyel, -0.5 mV ile 0.5 mV (5 mV / s tarama hızında) sonrasında açık devre potansiyeline (OCP) karşı uygulanmıştır. 15 dakika daldırma süresi uygulanmıştır. TiC ve B takviyeli kompozitlerin Ecorr değerleri anodik bölgeye kaydırılmıştır. üretilen kompozitlerin bozulmuş korozyon performansı için güçlü bir göstergedir. Bununla birlikte, korozyon performansı, TiC ve B takviyeli numuneler arasındaki ilişki verilen eğrilerde açıkça görülmektedir. Bu çoğunlukla, farklı TiC ve B içerikleri için katodik ve anodik tarama bölümlerindeki farklı potansiyodinamik davranışlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.11. Üretilen numunelerin Tafel eğrileri

Tüm eğriler aktif / pasif davranış sergilemektedir. Korozyon ölçümlerinin sonuçları Tablo 7.1'de özetlenmiştir. Numuneler arasında en büyük korozyon potansiyeli takviye edilmemiş Ni + TiC numunesine (-188 mV) sahiptir. Diğer örnekler arasında en düşük korozyon potansiyeli, Ni + TiC + B (% 10) için -347 mV olarak ölçülmüştür. Ölçülen korozyon akımı değerleri arasında en küçük değer Ni + TiC örneğine aittir (12,5 cmAcm-2). Korozyon biliminde korozyona genel yaklaşım, düşük korozyon akımı ve yüksek korozyon potansiyelinin düşük korozyon hızı veya

yüksek korozyon direnci anlamına gelmesidir [52, 53]. Bu yaklaşıma göre, kompozitler arasında korozyona en dirençli olan Ni + TiC örneğidir. Tablo 7.1'deki korozyon oranı ve korozyon direnci değerleri de bu yaklaşımı desteklemektedir. TiC miktarı arttıkça, kompozitin korozyona direnci azalmıştır. Ni matrisindeki TiC ve B partikülünün varlığı, ikinci bir pasivasyon zirvesinin oluşmasına neden olmuştur. Ek olarak, TiC ve B miktarındaki artış ile, gözeneklilik miktarı artar. Gözeneklerin toplamı ve sayısı, korozyon alanını genişletir ve korozyon direncini azaltır [51-52]. Bu nedenle, Tafel ekstrapolasyonu yoluyla korozyon verilerine uygulanabilecek korozyon akımı yoğunluğunun (Icorr) açıkça hesaplanması gerekir. Ekstrapolasyonlardan belirlenen Icorr değerleri aynı zamanda örneklerin korozyon oranlarını hesaplamak için de kullanılabilir.

Denklem [53]:

Korozyon Hızı (mm/yıl)= λ. I_{corr}.(E.W.)/d.

buradan;

λ=3.27 x 10^{-3}(mm. g)/(mA. cm. year) metrik dönüşüm faktörü

E.W. = Eşdeğer ağırlık

d = Yoğunluk (g/cm^3)

Tablo 7.1. *Üretilen numunelerin elektrokimyasal sonuçları*

Malzeme	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μAcm^{-2})	B_a (mV)	B_c (mV)	Korozyon hızı (mpy)	Korozyon direnci ($k\Omega.cm^2$)
Ni	-251	666	87,60	73,20	180,2	279,3
Ni+TiC	-188	12,5	303	121,6	3,393	1,156
Ni+TiC+B (5 %)	-254	136	381,2	228,6	36,92	4,178
Ni+TiC+B (10 %)	-347	102	201,6	164,4	27,65	157,8
Ni+TiC+B (15 %)	-345	47,20	148,9	178,4	12,76	3,016

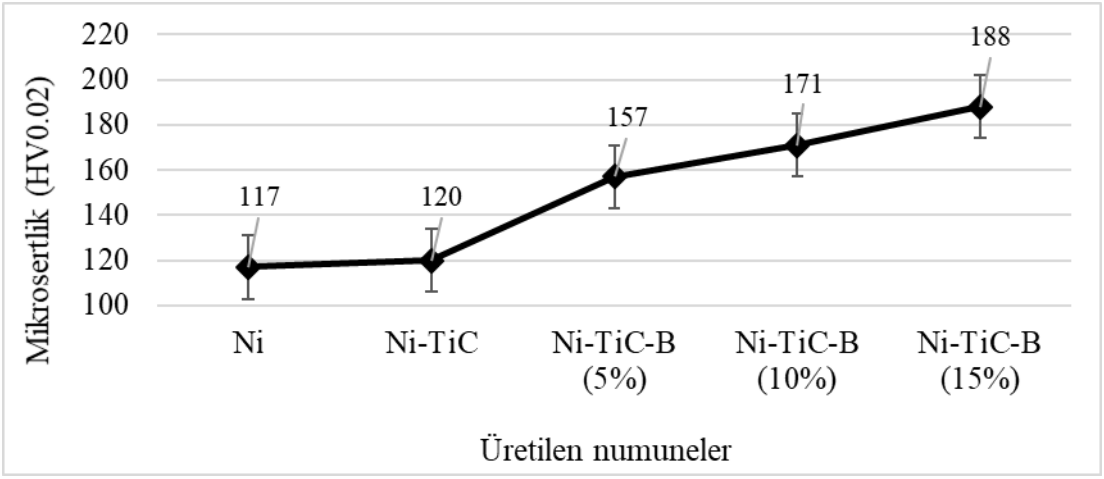
Üretilen numunelerin elektrokimyasal sonuçları Tablo 7.1'de verilmiştir. Çok düşük konsantrasyonlarda TiC'ün (Ni+TiC) yüksek dereceli korozyon performansında artışa yol açtığı görülmektedir. Bu performans artışı, Şekil 7.11'de verilen tafel

eğrilerinde çok daha açık bir şekilde görülmektedir. Fakat, fazladan TiC + B ilavesi ile üssel olarak stabilize edilmiş bir korozyon hızı davranışını tespit edebilir. Bu nedenle, bu kompozitlere daha fazla TiC + B ilavesi, genel korozyon performansını düşürmez. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde TiC + B'nin daha fazla ilavesi için zorunlu olması durumunda bu çok faydalı olacaktır.

Sonuç olarak, Ni ve TiC + B arasında bir reaksiyon var. TiC + B, aşınmaları hızlandırmak için etkili anotlar olarak işlev görür. Böylece üretilen nanopartikül katkılı Ni-B alaşımların korozyon oranı azalır. TiC-B ile güçlendirilmiş nikel kompozit için literatürde benzer sonuçlara rastlanılmaktadır [51,52].

7.5. Numunelerin Mikrosertlik Sonuçları

Şekil 7.12'de üretilen numunelerin mikro sertlik grafiği verilmiştir. 50 µm aralıklarla bir çizgi boyunca numune yüzeyinden sertlik ölçümleri alınmıştır. % 100 Ni olan numunenin sertliği yaklaşık 117 $HV_{0.02}$'dir. % 95 Ni +% 5 TiC içeren numunenin sertlik değeri 120 $HV_{0.02}$ olarak tespit edilmiştir. B ilavesine göre numunelerin sertliği % 5, % 10 ve % 15 ilavesiyle sırasıyla 157, 171 ve 188 $HV_{0.02}$'dir. B katkılı numunelerin sertliği % 100 Ni numunesinden daha yüksektir. Bu artış, karbür ve oluşan sert fazların varlığı ile ilişkilidir. B'un eklenmesi, Ni_2B ve Ni_3B fazının oluşumuna neden olmuştur ve sonuç olarak sertlikteki artışa katkıda bulunmuştur [54,55].



Şekil 7.12. Üretilen numunelerin mikrosertlik değerleri

7.6. Numunelerin Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Üretilen numunelerin yoğunluk değerlerinde meydana gelen değişim Tablo 7.2'de verilmiştir. Tablo 7.2 incelendiğinde, numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin B miktarına göre azaldığı tespit edilmiştir [55,56]. Ek olarak, üretilen numunelerin azalan yoğunluk oranları ile B miktarındaki artış, SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir.

Tablo 7.2. *Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri*

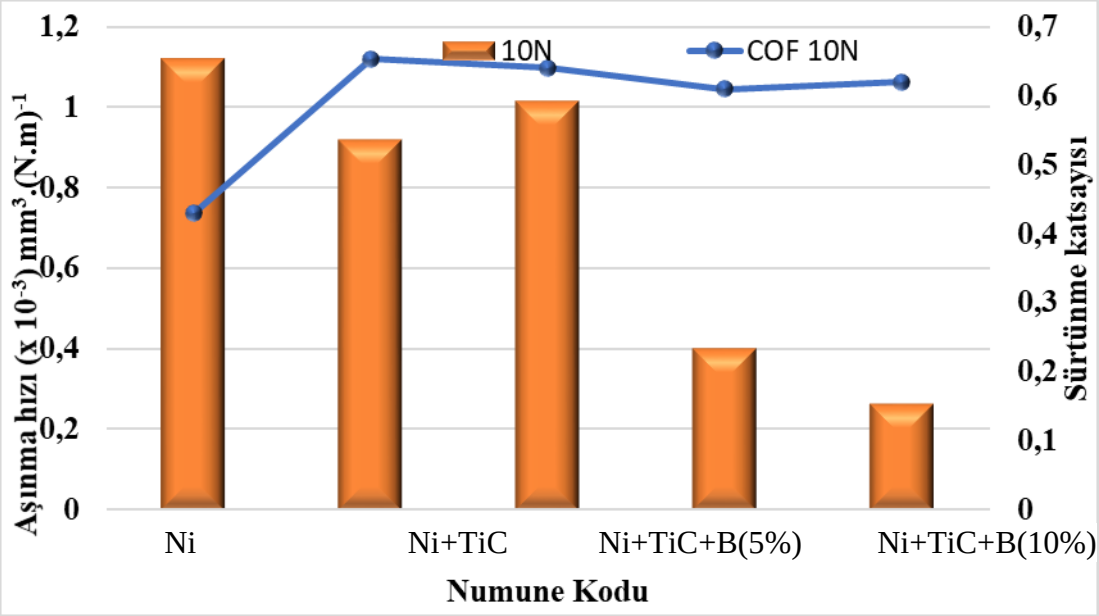
	Teorik Yoğunluk (gr/cm^3)	Deneysel yoğunluk (gr/cm^3)	Bağıl yoğunluk (%)
Ni	8.9	6.7021	75
Ni+TiC	8.7015	5.8339	67
Ni+TiC+B (5 %)	8.3795	5.1638	61
Ni+TiC+B (10 %)	8.0575	4.5401	56
Ni+TiC+B (15 %)	7.7355	4.1476	53

7.7. Numunelerin Aşınma Deneyleri Sonuçları

Tüm numuneler için her 100 m kayma mesafesi boyunca 10 N yük altında kompozitlere ait aşınma derinlik değerleri 100 m kayma mesafesi ile hesaplanmıştır. Aşınma deneyleri soncunda uygulanan yük ile aşınma derinliği artmıştır. % 100 nikel ve Ni + TiC + B kompozitler arasında büyük bir fark olmuştur. Üretilen kompozitlere ilave edilen B ilavesiyle aşınma derinliği azalmıştır. İlk 100 m, aşınma derinliğinin artması, özellikle 10N yükünde Ni + TiC + % 15 B için çok fazladır. 100 m kayma mesafesinin sonunda, Ni + TiC + % B 15 kompozit, en iyi aşınma performansı göstermiştir, ancak Ni + TiC + % B 10 ile karşılaştırıldığında kayda değer bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 7.13'te üretilen kompozitler için 10N yük uygulanarak elde edilen sürtünme katsayısındaki (COF) değişimleri verilmiştir. Verilen sonuçlara incelendiğinde, tüm numuneler için uygulanan yük arttığında sürtünme katsayısının azaldığı tespit edilmiştir. Nikel, 10N yükü altındaki diğer kompozitlere kıyasla daha düşük bir

sürtünme katsayısı göstermiştir. Ni + TiC ve Ni + TiC + % B 5'i benzer bir eğilim göstermiştir ve sürtünme katsayısında anlamlı bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Üretilen numuneler aşınma direnci açısından kıyaslandığında, TiC' ün aşınma direncinin Borun aşınma direncinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Üretilen numunelerden Ni + TiC + % B 15 kompozit en iyi aşınma direnci göstermiştir ve aşınma oranı diğer kompozitlerden ve % 100 Nikelden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

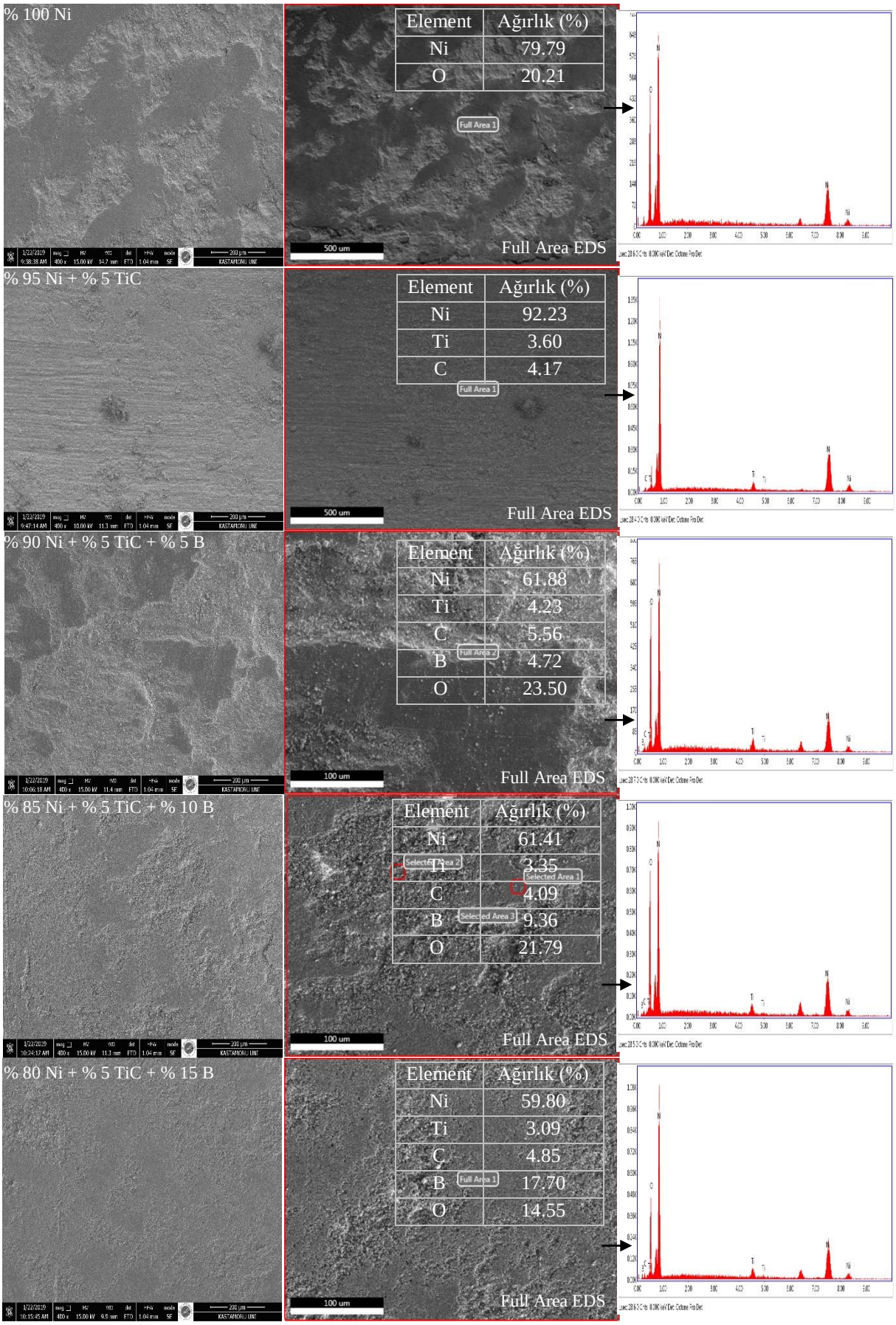


Şekil 7.13. Üretilen numunelerin aşınma hızı ve sürtünme katsayısı

Şekil 7.12'de gösterildiği gibi, Ni + TiC + % 15 B en yüksek sertlik değerine sahiptir. Malzemenin sertliği aşınma davranışını etkilemektedir [57]. Literatürde, yumuşak malzemelerin sert malzemelere göre daha yüksek aşınma oranlarına sahip olduğu ve Archard'a göre aşınma oranının uygulanan yüklerle orantılı olduğu bildirilmektedir [58]. Bu çalışmada kullanılan kompozitlere ait aşınma kaybı / 100 m sonuçları, sertlik ve aşınma oranları arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Üretilen numunelerin 10 N yük altındaki aşınmış yüzeyleri Şekil 7.14'te verilmiştir. Üretilen numunelerin aşınma mekanizmalarını belirlemek için SEM kullanılmıştır. Aşınma mekanizmaları (oksidasyon, abrazyon ve adezyon) aşınmış yüzeylerde bulunabilir [58]. Şekil 7.14 incelendiğinde çizik izleri kayma yönüne paraleldir ve

seçilen alanlarda oksidasyon parçaları vardır. Şekil 7.14’te , % 95 Ni + % 5 TiC ve % 80 Ni + % 5 Ti + 5 % B oranlarında üretilen numunelerde aşınmış yüzeyler açıkça görülmektedir. Aşınma oranı diğer kompozitlere göre daha düşüktür ve mikroyapıda kısmen çizik izleri görülmektedir. Kompozitlerin tüm mikro yapıları incelendiğinde, % 80 Ni + % 5 TiC + % 15 B'un en iyi aşınma özellikleri gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.14. Üretilen numunelerin aşınma yüzeyleri ve EDS analizleri

Sonuç olarak, abrasif aşınma baskın bir mekanizmadır. Çizik izleri genellikle kayma yönüne paraleldir. Adezyon, tüm numuneler için aşındırıcı maddeden önemli ölçüde daha az olmaktadır. Aşınma testlerinin düşük kayma hızı kullanılarak yapılması nedeniyle de en aza indirildiği tespit edilmiştir.

8. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, toz metalürjisi yöntemi ile nanopartikül katkılı Ni-B alaşımları başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretim parametresi olarak 400 MPa basınçta soğuk presleme ve argon atmosferinde 800 ℃ sıcaklıkta 2 saat sinterleme işlemi yapılmıştır. Üretilen bu numunelerin, SEM-EDS, XRD, mikro sertlik, yoğunluk, aşınma ve korozyon sonuçları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda;

- ✓ Toz metalürjisi yöntemi ile nanopartikül katkılı Ni-B alaşımları başarılı bir şekilde presleme ve sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

- ✓ SEM görüntülerinden Bor ilavesi arttıkça, gözenek miktarının azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun yanısıra, verilen SEM görüntülerinde Borun içyapıda homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bor ve TiC 'ün iç yapıda homojen bir şekilde dağılması mekanik alaşımlama ve sinterleme işleminden kaynaklandığı yorumlanmıştır.

- ✓ XRD sonuçlarından Ni, Ni_2B, Ni_3B, NiTi ve NiC_3B_{15} fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, Ni ve Ni_2B fazlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir. Sinterleme işlemi sırasında Ni ve B elementleri arasında Ni_2B ve Ni_3B fazları oluşmuştur. Çok az miktarda NiC_3B_{15} üçlü fazı oluşmuştur. İlave B miktarı arttıkça, Ni_2B ve Ni_3B fazlarının şiddetinin arttığı tespit edilmiştir.

- ✓ Numunelerin korozyon mekanizmasını anlamak için numunelerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM ve EDS analizleri alınmıştır. TiC ve B ile takviye edilmemiş numuneler için bazı bölgelerde daha homojen olarak aşındırıcı yüzey ve bu yüzeylerde oyuklaşma oluşumları gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, TiC-B takviyeli kompozit için tane sınırlarında korozyon meydana geldiği tespit edilmiştir. TiC-B malzemeleri ile Ni arasında galvanik bir korozyon olduğu düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı, Ni sürekli olarak çözünebilir ve takviyeler kompozitten ayrılmış olabilir.

- ✓ Numuneler arasında en büyük korozyon potansiyeli takviye edilmemiş Ni + TiC numunesine (-188 mV) sahiptir. Diğer örnekler arasında en düşük korozyon potansiyeli, Ni + TiC + B (% 10) için -347 mV olarak ölçülmüştür. Ölçülen korozyon akımı değerleri arasında en küçük değer Ni + TiC örneğine aittir (12,5 cmAcm-2).

- ✓ % 100 Ni olan numunenin sertliği yaklaşık 117 $HV_{0.02}$'dir. % 95 Ni +% 5 TiC içeren numunenin sertlik değeri 120 $HV_{0.02}$ olarak tespit edilmiştir. B ilavesine göre numunelerin sertliği % 5, % 10 ve % 15 ilavesiyle sırasıyla 157, 171 ve 188 $HV_{0.02}$'dir. B katkılı numunelerin sertliği % 100 Ni numunesinden daha yüksektir. Bu artış, karbür ve oluşan sert fazların varlığı ile ilişkilidir. B'un eklenmesi, Ni_2B ve Ni_3B fazının oluşumuna neden olmuştur ve sonuç olarak sertlikteki artışa katkıda bulunmuştur.

- ✓ Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde, numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin B miktarına göre azaldığı tespit edilmiştir.

- ✓ Tüm numuneler için her 100 m kayma mesafesi boyunca 10 N yük altında kompozitlere ait aşınma derinlik değerleri 100 m kayma mesafesi ile hesaplanmıştır. Aşınma deneyleri soncunda uygulanan yük ile aşınma derinliği artmıştır. % 100 nikel ve Ni + TiC + B kompozitler arasında büyük bir fark olmuştur. Üretilen kompozitlere ilave edilen B ilavesiyle aşınma derinliği azalmıştır. İlk 100 m, aşınma derinliğinin artması, özellikle 10N yükünde Ni + TiC + % 15 B için çok fazladır. 100 m kayma mesafesinin sonunda, Ni + TiC + % B 15 kompozit, en iyi aşınma performansı göstermiştir, ancak Ni + TiC + % B 10 ile karşılaştırıldığında kayda değer bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Manly, W. D., Adamson Jr, G. M., Coobs, J. H., DeVan, J. H., Douglas, D. A., Hoffman, E. E., & Patriarca, P. (1958). AIRCRAFT REACTOR EXPERIMENT--METALLURGICAL ASPECTS (No. ORNL-2349). Oak Ridge National Lab., Tenn..

[2] Xie, X. S., Zhao, S. Q., Dong, J. X., Smith, G. D., & Patel, S. J. (2005). An investigation of structure stability and its improvement on new developed Ni-Cr-Co-Mo-Nb-Ti-Al superalloy. In Materials Science Forum (Vol. 475, pp. 613-618). Trans Tech Publications.

[3] Wakasa, K., & Yamaki, M. (1991). A modified dental cast investment for nickel base alloy: a preliminary study. Journal of materials science letters, 10(18), 1093-1094.

[4] Kim, W. Y., Kim, H. S., Ra, T. Y., Bang, H. J., Yoo, Y. G., & Yeo, I. D. (2008). High temperature mechanical properties of Ni-Al-Cr based alloys for advanced die-materials applications. Journal of Materials Science and Technology, 24(3), 305-308.

[5] Tien, J. K. (2012). Superalloys, supercomposites and superceramics. Elsevier.

[6] Acosta D, Ramírez N, Erdmann E, Destéfanis H, Gonzo E. Catal Today 2008;133–135:49–55.

[7] Azhazha VM, Semenenko VE, Pilipenko NN. Powder Metall Met Ceram 2007;46:32–7.

[8] Feng X, Bai YJ, Lü B, Zhao YR, Yang J, Chi JR. Inorg Chem Commun 2004;7:189–91.

[9] Corrias A, Ennas G, Marongiu G, Musinu A, Paschina G, Zedda D. Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process 1995;204:211–6.

[10] Corrias A, Ennas G, Musinu A, Paschina G, Zedda D. J Non-Cryst Solids 1995;192–193: 565–9.

[11] Davis, J.R. (1993). ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International.

[12] Davis, J.R. (2001). Alloying: Understanding the Basics, ASM International.

[13] Davis, J.R. (1999). Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International.

[14] URL-1. Aluminium – Copper Alloys, 25/05/2017 tarihinde www.totalmateria.com/Article73.htm adresinden alınmıştır.

[15] Yamada, A., Sasabe, H., Osada, Y., Shiroda, Y., & Yamamoto, I. (1989). Concepts of Hybrid Materials, Hybrid Materials –Concept and Case Studies, ASM International, OH, USA.

[16] Makisima, A. (2004). Possibility of Hybrids Materials, Ceramic Japan, 39, 90-91.

[17] Gómez-Romero, P., & Sanchez, C. (2004). Functional Hybrid Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

[18] Materials Science Society of Japan (1993). Molecular Hybridization and Hybrid Materials, Composite System in Materials, Shokabo Publishing Co., Tokyo, Japan.

[19] Altenpohl, D.G. (1998). Aluminum: Technology, Applications, and Environment, 6th ed., The Aluminum Association Inc. and TMS.

[20] Rafiee, M. A., Narayanan, T. N., Hashim, D. P., Sakhavand, N., Shahsavari, R., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2013). Hexagonal boron nitride and graphite oxide reinforced multifunctional porous cement composites. Advanced Functional Materials, 23(45), 5624-5630.
[21] Ryan K.R., et al., (2002). Tool Material Manufacturing. Engineering Materials Production Reviews, 2, 58-60.
[22] Pierson, H.O. (1996). Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing and applications, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A.
[23] URL-2. Graphite, 25/05/2017 tarihinde www.geology.com/minerals/graphite.shtml adresinden alınmıştır.
[24] Islak, S., Kır, D., & Çelik, H. (2014). Wear Characteristics of Circular cBN/Diamond Saws Produced by Hot Pressing. Materials Testing, 56(3), 213-217.
[25] Kır, D., Islak, S., Çelik, H., & Çelik, E. (2012). Effect of the cBN content and sintering temperature on the transverse rupture strength and hardness of cBN/diamond cutting tools. Science of Sintering, 44(2), 235-243.
[26] Islak, S. (2015). Effect of sintering temperature on transverse rupture strength of hot pressed Cu-TiC composites. Materials Testing, 57(7-8), 663-665.
[27] Mosleh-Shirazi, S., Akhlaghi, F., & Li, D.Y. (2016). Effect of graphite content on the wear behavior of Al/2SiC/Gr hybrid nano-composites respectively in the ambient environment and an acidic solution. Tribology International, 103, 620-628.
[28] Kaushik, N. C., & Rao, R. N. (2016). Effect of applied pressure on high-stress abrasive wear behavior of hybrid Al–Mg–Si composites. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 1350650116684720.
[29] Umanath, K., Selvamani, S. T., PalanikumarK, K., & Niranjanavarma, D. (2014). Metal to Metal Worn Surface of AA6061 Hybrid Composites Casted by Stir Casting Method. Procedia Engineering, 97, 703-712.
[30] Monikandan, V. V., Joseph, M. A., & Rajendrakumar, P. K. (2016). Dry sliding wear studies of aluminum matrix hybrid composites. Resource-Efficient Technologies, 2, 12-24.
[31] Islak, S., Kir, D., & Çelik, H. (2013). Investigation of the usability of cubic boron nitride cutting tools as an alternative to diamond cutting tools for the aircraft industry. Archives of Metallurgy and Materials, 58(4), 1119-1123.
[32] Alaneme, K.K., & Sanusi, K.O. (2015). Microstructural characteristics, mechanical and wear behaviour of aluminium matrix hybrid composites reinforced with alumina, rice husk ash and graphite. Engineering Science and Technology, 18(3), 416-422.
[33] Özaydın, D., ‘‘Toz Metalurjisi İle Üretilen Demir Esaslı Malzemelerde Borlamanın Mekanik Özelliklere Etkisi’’ : 3, 5, 6, 9, 10, 11 (2015)
[34] Yalçın, Ö.F., ‘‘Toz Metalurjisi Üretim Parametrelerinin Gözeneklilik, Mikrosertlik ve Isıl Genleşme Katsayısına Etkileri’’ : 6,7 (2015)
[35] Gökçe, A., ‘‘Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Al-Cu Alaşımlarının Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi’’ : 1, (2013)

[36] Dr.-Ing. Rahmi Ünal Kişisel Web Sayfası ‘‘Toz Üretim Teknikleri’’. http://rahmiunal.net/toz/tozuretimi/powder_product.html, Son Erişim Tarihi: 25.03.2017
[37] Aydın, Ş., ‘‘Toz Metalurjisi Yöntemleriyle Elde Edilen Seramik Tanecik Destekli Alüminyum Esaslı Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri’’ : 15 (1997)
[38] Ulutaş, A., ‘‘Bor Takviyeli Bakır Kompozitinin Toz Metalurjii Yöntemiyle Üretimi ve Mekanik- Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi’’ : 17, 18, 43, 44 (2014)
[39] Işık, E., ‘‘SiC Takviyeli Al-12Si Matrisli Kompozitin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretimi ve Aşınma Davranışının İncelenmesi’’ : 17, 18, 19, 20, 27, 28, 29, 30, 31 (2014)
[40] Yiğit, Y., ‘‘İkincil Faz İçeren Çelik Kompozitin Toz Metalurjisi Yöntemi İle Üretimi ve Metalurjik Karakterizasyonu’’ : 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20 (2013)
[41] Malzeme Bilgisine Giriş, Burhan Oğuz, Oerlikon Yayını, 1989
[42] Bardal, E., “Corrosion and protection”, Springer, London, 122-135 (2007).
[43] Uluengin, B., “Mimari Metaller Özellikleri, Bozulma Nedenleri, Koruma Ve Restorasyon Teknikleri”, Birsen Yayınevi, İstanbul, (2006).
[44] Bilhan, H., “Çeşitli organik tükürük komponentlerinin diş hekimliğinde kullanılan farklı döküm alaşımları ve amalgam’ın korozyonu üzerine etkisi”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 25-29 (2003).
[45] Bhandari, J., Khan, F., Abbassi, R., Garaniya, V. and Ojeda, R., “Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures – a technical review”, J. Loss Prev. Process Ind., 37: 39-62 (2015).
[46] De Meo, D. and Oterkus, E., “Finite element implementation of a peridynamic pitting corrosion damage model”, Ocean Engineering, 135: 76-83 (2017).
[47] Revie, R. W., and Uhlig, H. H., “Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering”, Hoboken New Jersey, 425-434 (2008).
[48] Aygün, H., “Korozyon ve Jeotermal Uygulamalar”, Jeotermal Enerji Seminerleri, Geocen Web Sayfası, (2003).
[49] Korchagin, M. A., Dudina, D. V., Bokhonov, B. B., Bulina, N. V., Ukhina, A. V., & Batraev, I. S. (2018). Synthesis of nickel boride by thermal explosion in ball-milled powder mixtures. Journal of materials science, 53(19), 13592-13599.
[50] Nazarian-Samani, M., Kamali, A. R., Mobarra, R., & Nazarian-Samani, M. (2010). Phase transformations of Ni-15 wt.% B powders during mechanical alloying and annealing. Materials Letters, 64(3), 309-312.
[51] Georgiza, E., Gouda, V., & Vassiliou, P. (2017). Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings. Surface and Coatings Technology, 325, 46-51.
[52] He, X., Song, R. G., & Kong, D. J. (2019). Microstructure and corrosion behaviour of laser-cladding Al-Ni-TiC-CeO2 composite coatings on S355 offshore steel. Journal of Alloys and Compounds, 770, 771-783.
[53] G. ASTM, G102-89, ASTM International, West Conshohocken, USA (2004).

[54] Campbell, C. E., & Kattner, U. R. (1999). A thermodynamic assessment of the Ni-Al-B system. Journal of phase equilibria, 20(5), 485.
[55] Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. Progress in materials science, 50(5), 511-678.
[56] Sheu, H. H., Tzeng, Y. C., & Syu, J. H. (2019). Study of the strengthening mechanism of electrodeposited Ni-B thin films with ultra-low boron content. Materials Letters, 238, 275-277.
[57] Karbasi, M., Zamanzad Ghavidel, M. R., & Nekahi, A. (2014). Corrosion behavior of HVOF sprayed coatings of Ni□ TiC and Ni□(Ti, W) C SHS produced composite powders and Ni+ TiC mixed powder. Materials and Corrosion, 65(5), 485-492.
[58] Arputhavalli, G. J., Agilan, S., Dinesh, M., Vijay, S. J., & Johnson, R. (2018). Comparative study of conventionally sintered Co-Ni-Al alloy with spark plasma sintered alloy. Science of Sintering, 50(3).

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Tarek Mousa K. TABONAH

Doğum Yeri ve Yılı : Jadu - Libya / 13.04.1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : Arapça – İngilizce

E-posta : Tareq.tabonah@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : 7 Ekim Okulu

Lisans : Sirte Üniversitesi - Mühendislik fakültesi (Kimya Mühendisliği Bölümü)