



Ti-Zr-Mo ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Badegül TUNÇAY

**2021
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İMALAT MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK**

**Ti-Zr-Mo ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL
KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Badegül TUNÇAY

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK**

**KARABÜK
Ocak 2021**

Badegül TUNÇAY tarafından hazırlanan “Ti-Zr-Mo ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

Tez Danışmanı, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 15/01/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Yakup KAYA (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İjlal ŞİMŞEK (MSÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Badegül TUNÇAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ti-Zr-Mo ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Badegül TUNÇAY

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

Ocak 2021, 76 sayfa

Bu çalışmada, molibden (Mo) esaslı farklı miktarda titanyum (Ti) ve zirkonyum (Zr) içeren Titanyum-Zirkonyum-Molibden (TZM) alaşımlarının elektrokimyasal korozyon davranışları incelenmiştir. TZM toz alaşımları mekanik alaşımlama (MA) yoluyla üretilmiştir. Üretilen toz TZM alaşımları 700 MPa basınç altında ön şekillendirildi. Ön şekillendirilen TZM alaşımları vakumlu ısıtılma fırınında 1300°C sinterlendi. Sinterlenen TZM alaşımları mikro yapısal olarak yoğunluk ve mikro sertlik ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM+EDS), x-ışınları analizi (XRD) ile karakterize edildi. Elektrokimyasal korozyon çalışmalarında üç farklı Ph değerine sahip ortamda, üretilen TZM alaşımlarının Tafel ekstrapolasyonu ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile numunelerin korozyon davranışları değerlendirildi. Sonuç olarak mikroyapı incelemelerinde, Mo matris ve matris tane sınırlarında Mo-Ti-Zr-O içeriğine sahip oksit intermetalikler ve boşluklar belirlenmiştir. Sertlik sonuçlarında Ti ve Zr ilavesine bağlı olarak TZM alaşımlarının mikrosertliklerinin arttığı belirlenmiştir. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının

pH 4, 7 ve 10 solüsyonlarındaki Tafel eğrilerinden ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarına göre; en yüksek korozyon dayanımı (mm/yıl olarak) %0,55Ti (%0,06Zr) TZM alaşımında, en düşük korozyon dayanımı %0,40Ti (%0,06Zr) TZM alaşımında elde edilmiştir. Ek olarak, en yüksek korozyon dayanımı pH 7 değerinde ve en düşük korozyon dayanımı pH 10 değerinde elde edilmiştir. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4, 7 ve 10 solüsyonlarındaki Tafel eğrilerinden ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarına göre; en yüksek korozyon dayanımı (mm/yıl olarak) %0,09 Zr (%0,55Ti) TZM alaşımında, en düşük korozyon dayanımı %0,06 Zr (%0,55Ti) TZM alaşımında elde edilmiştir. Ayrıca, en yüksek korozyon dayanımı pH 7 değerinde ve en düşük korozyon dayanımı pH 10 değerinde elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Toz metalurjisi, Ti-Zr-Mo alaşımları, korozyon davranışları.

Bilim Kodu : 91437

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR IN TI-ZR-MO ALLOYS

Badegül TUNÇAY

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Manufacturing Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

January 2021, 76 pages

In this study, electrochemical corrosion behavior of Titanium-Zirconium-Molybdenum (TZM) alloys containing different amounts of titanium (Ti) and zirconium (Zr) based on molybdenum (Mo) was investigated. TZM powder alloys were produced by mechanical alloying (MA) method. The powder TZM alloys produced were preformed under 700 MPa pressure. Preformed TZM alloys were sintered at 1300 °C in a vacuum heat treatment furnace. Sintered TZM alloys were microstructurally characterized by density and micro hardness measurements, scanning electron microscopy (SEM + EDS), x-ray analysis (XRD). In electrochemical corrosion studies, the corrosion behavior of samples were evaluated by Tafel extrapolation and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) methods of TZM alloys produced in three different pH values. As a result, oxide intermetallics and voids with Mo-Ti-Zr-O content were determined at the Mo matrix.

and matrix grain boundaries in the microstructure studies. In the hardness results, it was determined that the microhardness of TZM alloys increased depending on the addition of Ti and Zr. According to the Tafel curves in pH 4, 7 and 10 solutions and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results; the highest corrosion resistance (in mm / year) was obtained in 0.55 %Ti (0.06% Zr) TZM alloy, the lowest corrosion resistance was obtained in 0.4 %Ti (0.06% Zr) TZM alloy. In addition, the highest corrosion resistance was obtained at pH 7 and the lowest corrosion resistance at pH 10. According to Tafel curves in pH 4, 7 and 10 solutions of TZM alloys with different Zr composition and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results; The highest corrosion resistance (in mm / year) was obtained in 0.09% Zr (0.55 %Ti) TZM alloy, the lowest corrosion resistance was obtained in 0.06% Zr (0.55 %Ti) TZM alloy. In addition, the highest corrosion resistance was obtained at pH 7 and the lowest corrosion resistance at pH 10.

Key Word : Powder metallurgy, Ti-Zr-Mo alloys, corrosion behaviors.

Science Code : 91437

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıŐmamı bilimsel temeller ışığında Őekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile desteklerini esirgemeyen, saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. İjlal ŐİMSEK'e ayrıca çalışma sürem boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı AraŐtırma Görevlisi Öznur DİNCEL'e teşekkür ederim.

Karabük Üniversitesi ve Bilimsel AraŐtırma Projeleri Koordinasyon Birimine FYL-2020-2290 nolu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten dolayı ayrıca teşekkür ederiz.

Son olarak, maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemedен çalıŐmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan eşim Tansel TUNÇAY'a göstermiş olduğu hoşgörü ve anlayışından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
TZM ALAŞIMLARI.....	3
2.1. TZM ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ	5
2.1.1. Vakum Ark Ergitme Yöntemi	5
2.1.2. Toz Metalurjisi Yöntemi	6
2.2. TZM ALAŞIMLARINA İLAVE EDİLEN ALAŞIM ELEMENTLERİ.....	6
2.3. TZM ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİ	7
2.4. TZM ALAŞIMININ KULLANIM ALANLARI.....	9
BÖLÜM 3	10
TOZ METALURJİSİ	10
3.1. MEKANİK ALAŞIMLAMA VE ÖĞÜTME.....	12
3.2. MEKANİK ALAŞIMLAMA/ÖĞÜTME PARAMETRELERİ.....	13
3.2.1. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Çeşitleri	14
3.2.2. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Kabı Boyutları.....	16
3.2.3. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Enerji ve Hızı	16
3.2.4. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Zamanı	16
3.2.5. Öğütücü Kap Malzemeleri.....	17
3.2.6. Bilye Toz Oranı	17

	<u>Sayfa</u>
3.2.7. Kap Doluluk Oranı.....	17
3.2.8. Öğütme Ortamı	18
3.2.9. İşlem Kontrol Kimyasalı.....	18
3.2.10. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Sıcaklığı	18
BÖLÜM 4	19
KOROZYON	19
4.1. KOROZYONDA ELEKTROKİMYASAL MEKANİZMA.....	20
4.2. ELEKTROKİMYASAL POLARİZASYON.....	22
4.3. PASİFLEŞME	25
4.4. KOROZYON ÇEŞİTLERİ.....	26
4.4.1. Homojen Dağılımlı Korozyon	26
4.4.2. Galvanik Korozyon.....	27
4.4.3. Çukurcuk Korozyonu	27
4.4.4. Çatlak Korozyonu.....	28
4.4.5. Tabaka Altı Korozyonu	29
4.4.6. Seçici Korozyon	29
4.4.7. Taneler Arası Korozyon	29
4.4.8. Tane İçi Korozyon	30
4.4.9. Kazımalı Korozyon.....	30
4.4.10. Mekanik Zorlamalı Korozyonlar	30
4.5. KOROZYON İZLENMESİ VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ.....	32
4.6. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON TEST YÖNTEMLERİ.....	33
4.7. KOROZYONUN ÖNLENMESİ.....	34
BÖLÜM 5	36
MALZEME VE METOT	36
5.1. TZM ALAŞIM TOZLARININ HAZIRLANMASI.....	36
5.2. TZM ALAŞIMLARININ MEKANİK ALAŞIMLANMASI	37
5.3. TZM TOZLARININ ÖN ŞEKİLLENDİRİLMESİ VE SİNERLENMESİ. 38	38
5.4. TZM ALAŞIMLARINA UYGULANAN METALOGRAFİK İŞLEMLER 40	40
5.5. TZM ALAŞIMLARININ SERTLİK ÖLÇÜMLERİ	40

	<u>Sayfa</u>
5.6. TZM ALAŞIMLARIN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM+EDS) ALTINDA İNCELENMESİ.....	40
5.7. TZM ALAŞIMLARIN X-IŞINI KIRINIMI (XRD) İNCELEMELERİ	41
5.8. TZM ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL DENEYLERİ	41
BÖLÜM 6	44
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	44
6.1. TZM ALAŞIMLARIN KARAKTERİZASYONU	44
6.2. TZM ALAŞIMLARIN SERTLİK SONUÇLARININ incelenmesi	50
6.3. TZM ALAŞIMLARIN KOROZYON TEST SONUÇLARI.....	51
6.3.1. Tafel Polarizasyon Yöntemi (TP) Sonuçları.....	52
6.3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi Sonuçları... 57	
6.4. TZM ALAŞIMLARIN KOROZYON TESTİ SONRASI SEM GÖRÜNTÜLERİ	62
BÖLÜM 7	68
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Vakum ark ergitme (VAC) yönteminin şematik gösterimi	6
Şekil 3.1. Toz metalurjisi işlem akış şeması	11
Şekil 3.2. Toz metalurjisi üretimindeki işlem basamakları.....	13
Şekil 3.3. Mekanik alaşımlama/öğütme metodundaki temel parametreler.....	14
Şekil 3.4. Mekanik alaşımlama veya öğütme sırasında kullanılan değirmenler, atritör (a), vibrasyon (b), planeter (c) ve dönen tip (d).	15
Şekil 4.1. Korozyonun basit şeması	19
Şekil 4.2. Bakır-Çinko Evans diyagramı (anot ve katod polarizasyon eğrileri).	24
Şekil 4.3. Bir metalin aktif-pasif anodik polarizasyon eğrisi.....	25
Şekil 4.4. Homojen dağılımlı korozyonun şematik olarak gösterimi.	27
Şekil 4.5. Şematik olarak galvanik korozyonun gösterimi.	27
Şekil 4.6. Şematik olarak çukurcuk korozyonunun gösterimi.	28
Şekil 4.7. Taneler arası korozyon.....	30
Şekil 4.8. Elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri	33
Şekil 5.1. Precisa marka XB200h model hassas terazi	37
Şekil 5.2. Fritsch Pulverisette planer tip öğütme/alaşımlama cihazı.	38
Şekil 5.3. Çelik kalıp (a), ön şekillendirilmede kullanılan presleme (b).....	39
Şekil 5.4. Vakumlu ısıtma işlem fırını.	39
Şekil 5.5. Mikro sertlik cihazı.....	40
Şekil 5.6. Elektrokimyasal korozyon cihazı (a), korozyon hücresi ve elektrotları (b).	41
Şekil 5.7. TZM alaşımlarının empedans ölçümünde kullanılan eşdeğer devre şeması.....	43
Şekil 6.1. Farklı miktarlarda Ti ilave edilen TZM alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri. % 0,40 Ti (a, b), % 0,45 Ti (c, d), % 0,50 Ti (e, f), % 0,55 Ti (g, h).	45
Şekil 6.2. Farklı miktarlarda Zr ilave edilen TZM alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri. % 0,06 Zr (a, b), % 0,07 Zr (c, d), % 0,08 Zr (e, f), % 0,09 Zr (g, h).	47
Şekil 6.3. % 0,40 (a) ve 0,55 Ti (b) ilave edilen TZM alaşımlarının SEM ve EDX analizi sonuçları.	48

Şekil 6.4. % 0,06 (a) ve 0,09 (b) Zr ilave edilen TZM alaşımlarının EDX analizi sonuçları.....	49
Şekil 6.5. Farklı miktarlarda Ti (a) ve Zr (b) ilave edilen TZM alaşımlarının XRD sonuçları.....	50
Şekil 6.6. Farklı miktarlarda Ti (a) ve Zr (b) ilave edilerek üretilen TZM alaşımlarının mikro sertlik sonuçları.	51
Şekil 6.7. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı miktarlarda Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrileri; (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10....	52
Şekil 6.8. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrileri; (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10....	55
Şekil 6.9. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Nyquist eğrileri); (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.	58
Şekil 6.10. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Nyquist eğrileri); (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.....	60
Şekil 6.11. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,40 Ti, b) %0,45 Ti, c) % 0,50 Ti, d) %0,55 Ti.....	62
Şekil 6.12. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,40 Ti, b) %0,45 Ti, c) % 0,50 Ti, d) %0,55 Ti.....	63
Şekil 6.13. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,40 Ti, b) %0,45 Ti, c) % 0,50 Ti, d) %0,55 Ti.....	63
Şekil 6.14. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,06 Zr, b) %0,07 Zr, c) %0,08 Zr, d) %0,09 Zr.	65
Şekil 6.15. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,06 Zr, b) %0,07 Zr, c) %0,08 Zr, d) %0,09 Zr.	65
Şekil 6.16. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,06 Zr, b) %0,07 Zr, c) %0,08 Zr, d) %0,09 Zr.	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Saf molibdenin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2. TZM alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.3. TZM alaşımlarının üretim metodlarına bağlı kimyasal bileşimleri	7
Çizelge 2.4. TZM alaşımlarının mekanik özellikleri	8
Çizelge 3.1. Mekanik alaşımlama veya öğütme sırasında kullanılan değirmenler ve bazı spesifik özellikleri	15
Çizelge 4.1. Korozyon hızını belirten bazı birimler.....	32
Çizelge 5.1. Çalışmada üretilen TZM alaşımlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlık).....	37
Çizelge 5.2. Korozyon testinde kullanılan solüsyon bileşimleri.....	42
Çizelge 6.1. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	53
Çizelge 6.2. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	55
Çizelge 6.3. Farklı miktarda Ti ilave edilen alaşımların eşdeğer devre empedans parametreleri	59
Çizelge 6.4. Farklı miktarda Zr ilave edilen alaşımların eşdeğer devre empedans parametreleri	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Mo : molibden

Ti : titanyum

Zr : zirkonyum

C : karbon

Fe : demir

Ni : nikel

Si : silisyum

Nb : niyobyum

O : oksijen

La : lantan

TZM : titanyum Zirkonyum Molibden

SEM : taramalı elektron mikroskobu

EDX : enerji dağılım x- ışınımı spektrometresi

MA : mekanik alaşımlama

XRD : x- ışınımı kırınımı analizi

EIS : elektrokimyasal empedans spektroskopisi

KISALTMALAR

AISI : American Iron and Steel Institute (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü)

ASTM: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme
Topluluğu)

DIN : Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)

EN : European Norm (Avrupa Normu)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Titanyum-zirkonyum-molibden (TZM) alaşımları, yüksek mekanik özelliklerinden yanısıra yüksek korozyon direncine sahip olduğu için havacılık, uzay, nükleer reaktörler ve kimya alanlarında kullanılmaktadır (Danisman vd, 2016; Zhang vd, 2017). Molibdene titanyum ve zirkonyumun ilave edilerek üretilmesinin başlıca sebeplerinden biri, molibdenin tane sınırları boyunca karbür (TiC ve ZrC) oluşturması ve alaşımların yüksek sıcaklık altında mukavemetinin artırılmasını sağlamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, molibdene eklenen eser miktardaki C ilavesi ile de gerilim-kopma kırılması açısından malzemeye üstünlük sağlamaktadır (Sharma vd, 2005). Fan vd TZM alaşımlarını toz metalürjisi metodu ile Ti ve Zr ilave ederek mekanik özelliklerini incelediklerinde, en yüksek çekme mukavemetinin %0,1 Zr ve 0,8 Ti ilavesinde elde edildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca yapıda bulunan Zr'un Mo matris içinde çözüldüğünü belirtmektedirler. Bunun sebebi, Mo-Zr faz diyagramında Mo içinde Zr'un katı halde (kısmen) çözünmemesidir. İlâveten, Ti ilave edilen TZM alaşımlarında ise, Ti'un tamamen çözüldüğünü belirttiktedirler (Fan vd, 2009).

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal veya elektrokimyasal yollarla termodinamik olarak doğada kararlı halde bulunan bileşiklere dönüşmesidir. Bu malzemelerin çevresiyle etkileşim haline geçerek fazla enerjisini dışarıya vermesi, entropisini azaltması ve kararlı bileşik haline dönüşmesi ile gerçekleşen doğal bir olaydır. Korozyon, endüstriyel uygulamalarda önemli bir rolü olan metal malzemelerin güvenliğini ve uygulanabilirliğini ciddi şekilde tehdit etmektedir (Ye vd, 2018).

Bu yüzden, metal ve metal alaşımların korozyon davranışlarının araştırılması çok önemlidir. Bilim insanları, günümüzde gelişen teknoloji ile artan ihtiyaçları karşılamak ve korozyondan dolayı meydana gelen deformasyonları önlemek amacıyla,

birçok malzeme üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu alaşımlardan birisi de TZM alaşımlarıdır.

Ping vd, TZM alaşımlarıyla farklı ortamlarda (asit, baz ve nötr) korozyon çalışmaları yaparak, farklı alaşımların bu alaşımlar üzerindeki etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda asidik ortamda korozyon direncinin, bazik ortama göre daha az olduğunu ve malzeme kaybının (diğer ortamlara göre) daha fazla olduğu ifade etmektedir (Ping vd, 2017).

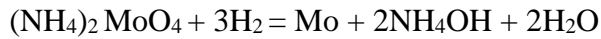
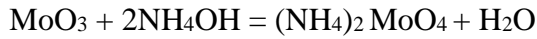
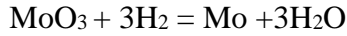
Deng vd, tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, TZM ve lantanyum kaplamalı TZM alaşımlarının korozyon davranışlarını karşılaştırılmıştır. Farklı OH⁻ (5%, 7% ve 10%) konsantrasyonuna sahip çözeltilerde lantanyum ile kaplanmış TZM alaşımlarının korozyon dayanımı mukayese etmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, lantanyum kaplamalı TZM alaşımlarının korozyon direncinin daha iyi olduğu belirtilmiştir (Deng vd, 2018).

Bu çalışmada, molibden (Mo) esaslı farklı miktarda titanyum (Ti) ve zirkonyum (Zr) içeren Titanyum-Zirkonyum-Molibden (TZM) alaşımlarının elektrokimyasal korozyon davranışları incelenmiştir. TZM toz alaşımları elementel Mo, Ti, Zr, C, Fe, Ni ve Si tozları mekanik alaşımlandırılmıştır. Üretilen toz TZM alaşımlar vakumlu ısıl işlem fırınında sinterlenerek üretilen TZM alaşımların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, üretilen TZM alaşımların korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon testlerinde, tafel ekstrapolasyonu ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile numunelerin korozyon davranışları incelenmiştir.

BÖLÜM 2

TZM ALAŞIMLARI

Molibden, tungsten, niyobyum, tantalyum ve renyum, refrakter malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. En genel karakteristik özellikleri yüksek ergime noktaları, yüksek yoğunlukları ve çok yüksek aşınma ve korozyon dirençlerine sahip olmalarıdır. Bu refrakter malzemeler genellikle hacim merkez kübik kafes yapısına sahiptirler. Refrakter metaller önce cevher konsantrelerinden çıkarılır daha sonra kimyasal indirgeme metoduyla saf olarak elde edilir. Molibden tozları tungsten tozlarına benzer tekniklerle üretilir. Molibden disülfat (MoS_2), saf molibden tozlarının üretiminde temel kaynaktır. Molibden tozlarının molibden disülfattan elde edilmesi, aşağıda verilen kimyasal indirgeme reaksiyonlarıyla elde edilmektedir.



Molibdenin kaynama noktası 4610°C ve ergime noktası ise 2612°C 'dir. Molibden tungstene göre daha kolay oksitlenir ve aşınma dayanımı daha düşüktür. Bu yüzden, aşınma dayanımı gerektiren parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat ağırlığın önemli olduğu yerlerde tungstene ($19,3\text{ g/cm}^3$) göre yoğunluğunun çok daha düşük olduğundan dolayı molibden ($10,2\text{ g/cm}^3$) tercih edilmektedir. Maliyet açısından kıyaslandığında, molibden daha ucuzdur. Molibden ve molibden alaşımlarının mekanik özellikleri, servis sıcaklığın yeniden kristalleşme sıcaklığı ve süneklikten kırılma noktasına geçiş sıcaklığının altında olmasına bağlıdır. Minimum yeniden kristalleşme sıcaklığı 900°C 'dir. Molibden, yüksek çalışma sıcaklığında mükemmel mekanik dayanımını ve sertliğini korumaktadır.

Bununla birlikte yüksek servis sıcaklıklarında, elementel olarak değil titanyum ve zirkonyum ile alaşımlandırılmış molibden alaşımları tercih edilmektedir. Titanyum ve zirkonyum ile alaşımlanan molibdenin yüksek sıcaklık dayanımı ve yeniden kristalleşme sıcaklığı iyileşmektedir. Saf molibdenin fiziksel özellikleri, Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Saf molibdenin fiziksel özellikleri (Smolik vd, 2000).

Özellikleri	
Yoğunluk	10,22 gr/cm ³
Sertlik HB	1500 GPa
Elastikiyet Modülü 20°C	325 GPa
1000°C	220 GPa
Ergime noktası	2612°C
Kaynama noktası	4610°C
Özgül ısı 20 °C	251 J/ (kg. °C)
Isıl iletkenlik 20 °C	155 W/ (m. °C)
Doğrusal ısıl genleşme katsayısı 20 °C	5,53 µm/ (m. °C)
Elektrik direnci 20 °C	53,4 nΩ.m
Elektrik iletkenliği 20 °C	33 %IACS

TZM alaşımları yüksek erime noktası, mekanik mukavemet, elastik modül, düşük doğrusal genleşme katsayısı, düşük buhar basıncı, iyi termal ve elektriksel iletkenliği, korozyon direnci ve yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri yüksek yeni nesil alaşımlardır. Bu nedenle de çeşitli alanlarda yüksek sıcaklıkta kullanılan iş parçalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, TZM alaşımına kıyasla, saf molibden yeniden kristalleşme sıcaklığı ve mukavemeti düşük ve kırılgandır. Yüksek kırılganlık, molibdenin kullanımını sınırlandırmaktadır. TZM alaşımlarına düşük miktarda Zr, Ti ve C elementleri içeren ana matrisi Mo olan alaşımlardır. Bu ince dağılımlı parçacıklar, yüksek sıcaklıkta molibdenin tane büyümesini engellemektedir. Böylece alaşımın yeniden kristalleşme sıcaklığı artarak, alaşımın özelliklerini büyük ölçüde artırmaktadır (Smolik vd, 2000; Sharma vd, 2005;

Majumdar 2012.; Liu vd, 2013). TZM alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri izelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. TZM alaşımlarının bazı fiziksel zellikleri (Majumdar 2012)

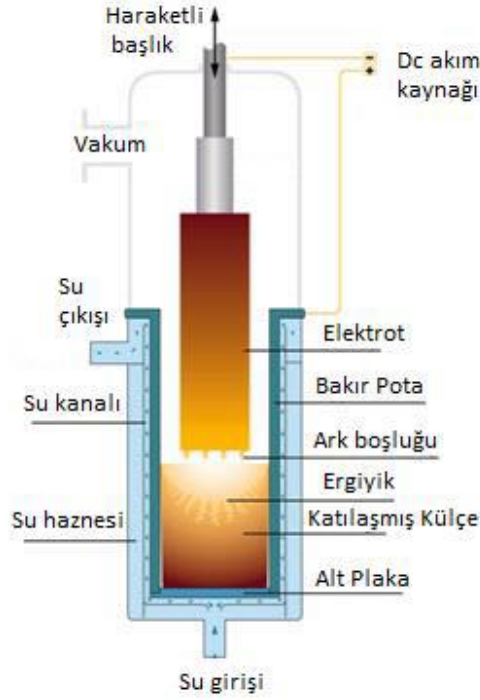
zellikler	
Yoğunluk (g /cm ³)	10.22
Ergime Noktası (°C)	2620
Kaynama Noktası (°C)	4612

2.1. TZM ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

TZM alaşımlarının ana matrisi olan molibden, yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Bu da üretilen TZM alaşımlarının ergime sıcaklığını 2620°C ye çıkarmaktadır. TZM alaşımları genellikle iki temel üretim metodu ile üretilmektedir. Bunlar, vakum ark ergitme ve toz metalürjisi metodudur. Ergime sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, vakum ark ergitme metodu toz metalürjisi metoduna göre kısıtlı ve zor bir metoddur.

2.1.1. Vakum Ark Ergitme Yöntemi

Bu yöntemde ergitilmek istenen malzeme, elektrotla kontrollü bir şekilde doğru akım uygulanması için elektrotun altına yerleştirilerek elektrod ve malzeme arasında ark oluşturmaktadır. Oluşan ark ile alaşımın ergitilmesi gerçekleştirilmektedir. Ergitilen alaşım, altında su kanalları bulunan bakır potada hızlı soğutulur. Diğer bir üretim şekliinde, ergimiş molibden alaşım bir kalıbın içerisine dökülerek katılaştırılmaktadır. Ergitme, soğutma ve katılaşma işlemlerinin hepsi (oksitlenme gibi istenmeyen durumların yaşanmaması için), vakum altında gerçekleştirilmektedir (Suryanarayana ve Inoue, 2011). Vakum ark ergitme yönteminin şematik gösterimi, şekil 2.1’te verilmiştir.



Şekil 2.1. Vakum ark ergitme (VAC) yönteminin şematik gösterimi (Suryanarayana ve Inoue, 2011).

2.1.2. Toz Metalurjisi Yöntemi

TM yöntemleri ile üretilmiş, teknolojik gelişmeleri karşılayacak malzeme üretimine imkân vermektedir. TM, özellikle yüksek ergime sıcaklığına sahip metallere ve oksit dağılımlı kompozitlerin üretimi için geliştirilmiştir. Bu yöntem, üç önemli işlemden oluşmaktadır. Bu işlemler sırasıyla şunlardır; tozların öğütülmesi ve karıştırılması, preslenmesi ve sinterlenmesidir. TZM alaşımı üretim yöntemleri olan vakum ark ergitme ve toz metalurjisi yöntemleri karşılaştırıldığında, yapı homojenliği ve mikroyapı kontrolüne imkân sağlaması bakımından toz metalurjisinin daha avantajlıdır. Bunun yanında toz metalurjisi ile üretiminin en önemli dezavantajları, üretilen numunenin boyutsal kısıtlamaların olması ve üretim sırasında yüksek enerji ihtiyacıdır (Suryana vd, 1995; Majumdar ve Sharma, 2010; Oh vd, 2014).

2.2. TZM ALAŞIMLARINA İLAVE EDİLEN ALAŞIM ELEMENTLERİ

TZM alaşımları, ana matris olan molibdene az miktarda titanyum, zirkonyum ve çeşitli diğer elementlerin ilave edilmesiyle oluşmaktadır. İlave edilen alaşım elementleriyle

birlikte, kimyasal ve mekanik özellikleri iyileştirmek istenmektedir. Şekil 2.3’de TZM alaşımlarına ilave edilen alaşım elementlerinin, üretim metodlarına bağlı olarak kimyasal bileşimleri verilmiştir (ASM International HandBook, 1992).

Çizelge 2.3. TZM alaşımlarının üretim metodlarına bağlı kimyasal bileşimleri (ASM International HandBook, 1992).

Üretim Metodu	Ti	Zr	C	Fe	Si	Ni	N	O	H
Vakum Ark Ergitme	0,4-	0,06-	0,01-	Maks.	Maks.	Maks.	Maks.	Maks.	Maks.
	0,55	0,12	0,04	0,01	0,01	0,005	0,01	0,003	0,0005
Toz Metalurjisi					Maks.		Maks.	Maks.	
					0,05		0,02	0,03	

2.3. TZM ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİ

TZM alaşımlarının çekme mukavemeti, molibdenen daha yüksektir. 1200 °C’de molibdenin çekme mukavemeti azalırken, TZM alaşımının gerilme mukavemeti artmaktadır. Bunun nedeni, TZM alaşımlarındaki ikincil faz parçacıklardır. Ayrıca alaşım içinde homojen dağıtılmış bu ikincil faz parçacıkları dislokasyon hareketini engellemekte ve plastik deformasyon kabiliyetinin azalmasına neden olmaktadır. TZM alaşımının yeniden kristalleşme sıcaklığı (1350 °C), molibdenin yeniden kristalleşme sıcaklığından (850 °C) daha yüksektir. Bunun nedeni, TZM alaşımlarının dislokasyonlarının hareketi için gerekli gerilme kuvvetinin yüksek olmasıdır. Bu durum, TZM alaşımlarının uygulama kapsamını genişletmektedir. TZM alaşımlarının eğilme mukavemetleri ve sürünme özellikleri, sıcaklıkla ve çevrimsel gerilimle yakından ilgilidir. Sıcaklık ne kadar artarsa çevrimsel gerilim artar. Böylece sürünme özelliği iyileşmektedir. TZM alaşımlarının yüksek sıcaklık gerilim artar.(Kopma uzamasının artmasına bağlı olarak artmaktadır). TZM alaşımlarının mekanik özellikleri, Çizelge 2.4’ de verilmiştir.

Çizelge 2.4. TZM alaşımlarının mekanik özellikleri (Danışman, 2015).

Mekanik özellikler	Sıcaklık/ °C				
	Oda sıcaklığı	1000	1200	1300	1400
Çekme Direnci/ MPa	1140-1210	700-720	320-360	190-210	140-170
Kopma Uzaması/%	7.5-13.0	5.2	9.0	11.5-13.5	11.0-16.0

TZM alaşımlarında molibden matris, %0,5–0.8 titanyum, %0,08–0,1 zirkonyum içermektedir. Molibdenin, mineral asitlerle reaksiyona girdiğinde herhangi bir oksitlenme olmadığı, dolayısıyla korozyona uğramadığı bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı, yüksek servis sıcaklıklarında (600 °C'ye kadar) oksitleyici sistemlerden etkilenmediği, korozyona uğramadığı belirlenmiştir (Danışman, 2015). Ayrıca, TZM alaşımındaki Ti ve Zr'da yüksek korozyon direncine sahiptir. İlâveten, bir malzemenin korozyon davranışı kaplama ile iyileştirilebilmektedir. Yang vd, TZM alaşımlarını lantanyum ile kaplayarak korozyon davranışlarını incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, La-kaplamalı TZM alaşımı tane sınırlarında La-O oluşmuş ve tane sınırlarında korozyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Kaplanmamış TZM alaşımı tane sınırlarında oluşan Mo-O intermetalığının korozyona karşı duyarlı olduğu, La-O oluşumunun ise korozyon testinde kullanılan solüsyona bağlı olarak korozyonu engellediği belirlenmiştir (Yang vd, 2014). Ping vd, TZM alaşımlarıyla üç farklı ortamda (asit, baz ve nötr) yaptığı deneyler sonucunda, alaşımın korozyon davranışlarını incelemiştir. Asidik ortamda korozyon direncinin bazik ortama göre daha az olduğu ve malzeme kaybının diğer ortamlara göre daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır (Ping vd, 2017. a). Yapılan bir başka çalışmada, molibden ve alaşımlarının 873 °C'de çok hızlı oksitlendiği ve (buhar fazında) yapıda MoO₃ fazı oluştuğunun bununda oksidasyon direncini azalttığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle Kim vd, molibden ana matrisli TZM alaşımlarına termal püskürtme tekniği ile Si kaplamış ve numunelerin üzerinde SiO₂ oluşturmuştur. Si ile kaplanan TZM numuneler %3 NaCl içeren solüsyonda elektrokimyasal korozyon testlerine tabii tutulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, numune üzerinde oluşan SiO₂ fazından dolayı oksidasyon direnci artmıştır (Kim vd, 2016). Ping vd, TZM alaşımlarının korozyon davranışlarını başka bir çalışmada incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan solüsyonlar, Cl⁻ farklı konsantrasyonlarını (0.5 mol/L, 1mol/L, 1.5 mol/L) içermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 0.5mol/L ve 1.5 mol/L konsantrasyonuna sahip çözelti içinde

elektrokimyasal olarak korozyona uğratan TBM alaşımının, daha az korozyona uğradığı gözlenmiştir (Ping vd, 2017b).

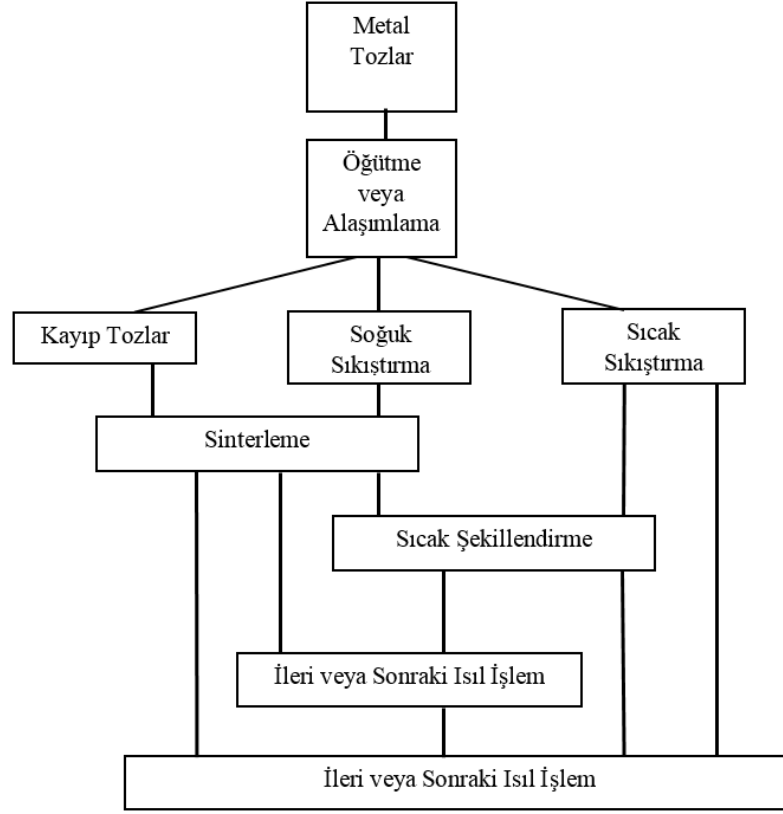
2.4. TBM ALAŞIMININ KULLANIM ALANLARI

Günümüzde TBM alaşımları birçok endüstriyel alanın yanı sıra, havacılık sektörü ve uzay araçlarında da kullanılmaktadır. TBM alaşımları yüksek yeniden kristalleşme sıcaklığına sahip olduğu için, yüksek sıcaklık uygulamalarının olduğu bu alanlarda tercih edilmektedir. Ayrıca, otomotiv sektöründe ve tıbbi cihazların üretiminde de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Sharma vd, 2005).

BÖLÜM 3

TOZ METALURJİSİ

Metal tozlarının sıkıştırılması ve/veya preslenmesi yeni bir metot değildir. Tarih öncesi çağlarda, eski medeniyetler bazı alet ve gereçler bu yöntemle elde edilmiştir. Modern toz metalurjisi teknolojisi, 1920 yılında tungsten karbür üretimi ve rulmanlar için gözenekli bronz burçların seri üretimiyle başlamıştır. Bu yöntem, ikinci dünya savaşı sonrasında 1960 yılların sonuna kadar demir, demirdışı ve kompozit malzeme parçaların üretiminde kullanılmıştır. Daha sonra, toz metalürjisinde hızlı bir büyüme gerçekleşmiştir. Öncelikle toz metalürjisi üretim süreci hızlı, ekonomik ve hassas bileşenlerden oluşmaktadır. Ayrıca yüksek hacimli üretim gereksinimi, toz metalurjisi metodunu ön plana çıkartmaktadır. Bununla birlikte birçok yoğunlaştırma tekniğinde kullanılmaktadır. Yoğunlaştırma işleminden sonra toz metalurjisi ile üretilen malzemeler folya şeklinde haddelenebilir, çubuk şeklinde ekstrüde edilebilir ve izostatik presle istenilen geometrik parçalar üretilebilmektedir. Son on yılda toz dövme teknolojisinin geleneksel dövme özelliklerinden daha üstün bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır. Hassas mühendislik özelliği istenilen parçaları üretmek için, çeşitli yenilikçi metodlar kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de toz metalurjisi işlem akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.1. Toz metalurjisi işlem akış şeması (Upadhyaya, 2002).

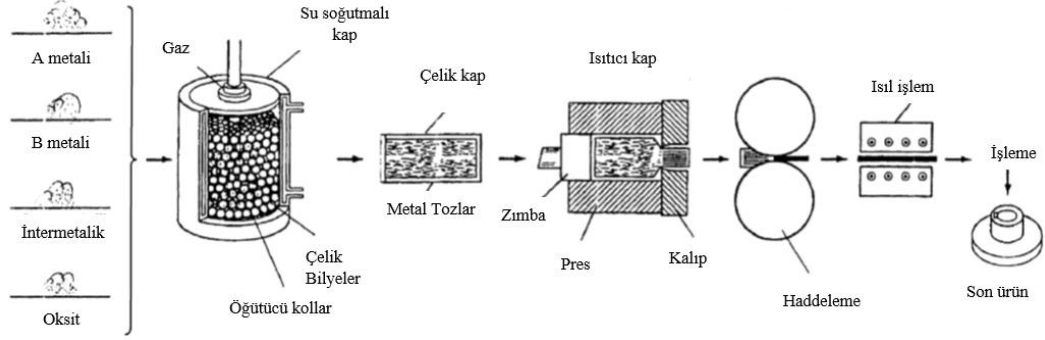
Son on yılda toz metalurjisi teknolojisinde önemli gelişmeler olmuştur. Bu yöntemde, istenilen özelliklere sahip toz malzemeleri ile daha yüksek mukavemetli malzemeler üretilmiştir. Geniş kimyasal bileşim aralığına sahip çoklu faz özelliğine sahip kompozit malzemelerin üretimi, toz metalürji yönemiyle daha ekonomik olarak yapılabilmektedir. Ayrıca amorf ve yarı kararlı olan dengesiz alaşımlar toz metalürji (TM) yöntemiyle üretilebilir. Bugün TM, büyük boyutlu parçaların seri üretimine de uygun hale gelmiştir. Geleneksel malzemeler yeni alaşım elementleriyle birlikte yüksek yoğunlukları ve ısıl işlem ile geliştirilerek mekanik özellikleri artırılmıştır. Şu an toz metalürjisiyle üretilen malzemelerin en önemli kullanım alanları otomotiv ve savunma endüstrisidir. Donanım, araçlar, kameralar, çiftlik ve bahçe ekipmanları endüstrileri, iş makineleri, spor malzemeleri ve askeri ürünler toz metalürjinin kullanımının yükselişte olduğu bazı alanlardır (Upadhyaya, 2002).

TM, mekanik öğütme ve alaşımlama (MÖ/MA) işlemi bir toz metalurjisi üretim yöntemidir. Mekanik öğütme ve alaşımlama toz malzemelerin beraberce öğütülmesi veya alaşımlanması olarak da bilinmektedir.

3.1. MEKANİK ALAŞIMLAMA VE ÖĞÜTME

Mekanik alaşımlama (MA), 1960'larda Benjamin tarafından gaz türbini bıçaklarını üretmek için (nikel bazlı oksit dispersiyonu ile güçlendirilmiş (ODS) süper alaşımlar), geliştirilmiş bir toz işleme tekniğidir (Benjamin,1970; Suryanarayana,2001). Y-Co (1981) intermetalik bileşiğin ve Ni-Nb alaşımlarında MA ile amorf yapı, mekanik alaşımlama ile üretilebilmektedir (Eermakov vd,1981; Koch vd,1983). Aşırı doymuş katı çözeltilerin, kristalin ve kuarzi kristaller, ara fazlar ve amorf yapılar bu yöntemle üretilebilmektedir. Ayrıca, çeşitli kararlı ve yarı kararlı fazlarının sentezleme ile üretilmesi için yapılan çalışmalarda yapılmıştır (Koch, 1991; Suryanarayana, 1995; Suryanarayana, 1996; Lu vd, 1998; Murty vd, 1998). MA oda sıcaklığında, harmanlanmış element tozlardan dengeli ve dengesiz malzemelerin sentezlenmesi için de kullanılmıştır. MA, yüksek enerjili öğütme sırasında toz parçacıkların tekrarlı olarak soğuk kaynaklanma, kırılma ve tekrar kaynaklanma olaylarını içermektedir. Aynı zamanda, ön alaşımlanmış tozlarından dengesiz ve dengeli alaşım fazlarının sentezlenebilmesine imkân vermektedir. MA, şu anda en popüler denge dışı fazların üretildiği tekniklerden biridir (Suryanarayana, 1995). MA, ticari olarak yararlı ve bilimsel açıdan ilgi çekici malzeme gruplarının üretilmesi için kullanılan yüksek enerjili bilyalarla yapılan bir öğütme tekniğidir. MA'nın avantajları ikincil faz parçacıkların üretiminde, katı çözünlükte kısıtlamaların olduğu alaşım sistemlerinde, tane boyutunun küçültülmesinde, kuarzi kristal fazların sentezlenmesinde, camsı amorf fazların geliştirilmesinde, intermetaliklerin oluşturulmasında, alaşımlamanın zor olduğu yerlerde, düşük sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyon olması olarak sıralanabilir. MA işlemi, tozların istenen oranda karıştırılması ve tozların öğütme ortamı olan değirmene çelik bilyalarla şarjı ile başlamaktadır. Değirmen içine toz parçacıkların topaklanmaması (aşırı derece soğuk kaynaklanmaması) için işlem kontrol kimyasalı ilave edilir. Toz karışımı istenilen toz boyutuna ulaşılan kadar öğütme veya alaşımlamaya devam edilmektedir. Bu durum, başlangıçta sarj edilen toz parçacıkların toz boyutuna, şekline ve davranışına bağlıdır. Bu aşamadan sonra alaşımlama meydana gelir ve her toz parçacığının bileşimi, başlangıç tozu karışımındaki elementlerin oranı ile aynıdır. Bununla birlikte, mekanik öğütme sırasında her zaman alaşımlama gerçekleşmeyebilir. Bu işlem parçacıkların tane boyutunu küçültmek veya mekanokimyasal reaksiyon bazı ile faz dönüşümleri

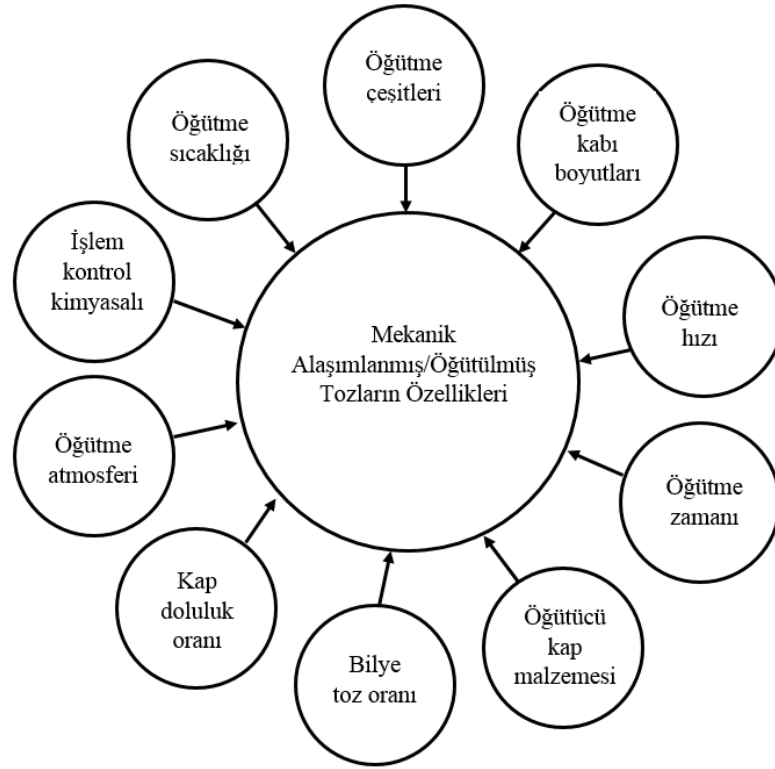
gerçekleştirmek için de yapılabilir. Alaşımlanan toz parçacıkları, uygun yük altında istendiği gibi şekillendirilmektedir. Ardından ısıtma işlemi uygulanarak istenilen mikroyapı ve özellikler elde edilir. Şekil 3.2’de, toz metalurjisi üretimindeki işlem basamakları gösterilmiştir. İşlemler, tozların mekanik alaşımlanmasıyla başlar ve nihai ürün elde edilene kadar devam eder.



Şekil 3.2. Toz metalurjisi üretimindeki işlem basamakları (Suryanarayana, 1995).

3.2. MEKANİK ALAŞIMLAMA/ÖĞÜTME PARAMETRELERİ

MA metodunda istenen ürün elde edilirken, mikro yapısal ve mekanik özelliklerinin optimizasyonunu da içeren karmaşık bir süreç söz konusudur. Tozun doğal yapısı, üretim metodu ve bileşimi dikkate alınmasa bile, toz metalürjisinde son ürünün kalitesini etkileyen çok fazla sayıda parametre bulunmaktadır. MA/MÖ metotlarında üretilen tozun kalitesi birçok değişkene bağlıdır. Şekil 3. 3’te MA/MÖ metodundaki temel parametreler verilmiştir (Suryanarayana, 2001).



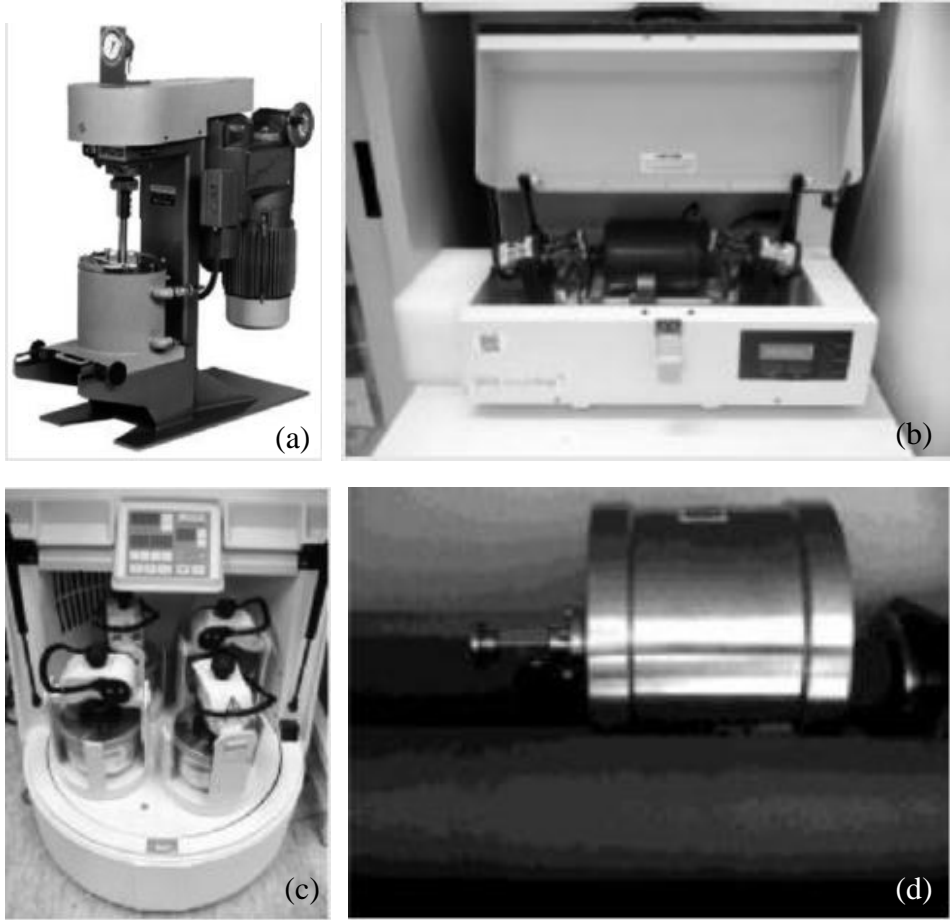
Şekil 3.3. Mekanik alaşımlama / öğütme metodundaki temel parametreler (Suryanarayana, 1996).

3.2.1. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Çeşitleri

MA/MÖ işleminde farklı tiplerde yüksek enerjili ekipmanlar bulunmaktadır. Bu ekipmanlar alaşım verimliliği, kapasitesi tasarımı ve soğutucu, ısıtıcı ekipmanları bakımından farklılıklar göstermektedir. Standart öğütme ve alaşımlama cihazlarının yanı sıra, ticari olarak yüksek enerjili alaşımlama ekipmanları da kullanılmaktadır. MA/MÖ sırasında kullanılan değirmenler Şekil 3.4’de, bazı spesifik özellikleri ise Çizelge 3.1.’de verilmiştir. TM üretim metodunda sıklıkla kullanılan attritör, vibrasyon, planater ve döner tip öğütme üniteleri verilmiştir (Suryanarayana, 1995; Suryanarayana, 1996).

Çizelge 3.1. Mekanik alaşımlama veya öğütme sırasında kullanılan değirmenler ve bazı spesifik özellikleri (Suryanarayana, 1995; Suryanarayana, 1996).

Teknik özellikleri	Değirme tipleri			
	Atritör	Vibrasyon	Planeter	Dönen
Bilye hızı (m/s)	4.5-5.1	≤ 3.9	0.24-11.24	<5
Kinetik Enerji (10^{-3} J/hit)	<10	120	0.4-884	0-190
Şok frekansı (Hz)	>1.000	15-200	1.5-100	0-2.4
Güçü (W/g/bilye)	<0.001	0.005-0.24	0-1.604	0-0.1



Şekil 3.4. Mekanik alaşımlama veya öğütme sırasında kullanılan değirmenler, atritör (a), vibrasyon (b), planeter (c) ve dönen tip (d) (Suryanarayana, 1995; Suryanarayana, 1996).

3.2.2. Mekanik Alaşım/Öğütme Kabı Boyutları

MA/MÖ işleminde kullanılan birçok öğütme kabı vardır. Bu kapların boyutları, gerçekleştirilen işlem için uygun kapasiteye, hıza, sıcaklığa, başlangıçta bulunan ve işlem sonunda istenen tozun durumuna göre farklılık göstermektedir (Suryanarayana, 1995).

3.2.3. Mekanik Alaşım/Öğütme Enerji ve Hızı

Toz halindeki malzemenin alaşım sırasındaki hızı, toza uygulanan enerji girdisiyle doğru orantılıdır. Bu da öğütme ortamındaki kinetik enerjiden kaynaklanmaktadır. Bu enerji hız bağıntısını denklemler, Eşitlik 3.1’de verilmiştir.

$$E = \frac{mV^2}{2} \quad (3.1)$$

m=Öğütme ortamındaki ağırlık

V=Bağıl hız

Kinetik enerjinin toza uyguladığı enerji, öğütme ortamındaki bağıl hızın yüksekliğine bağlıdır. Ancak, öğütme kabının tasarımına bağlı olarak, oluşan maksimum hızda kısıtlamalar olabilir (Suryanarayana, 1996).

3.2.4. Mekanik Alaşım/Öğütme Zamanı

Mekanik alaşımlamanın en önemli parametresi alaşım süresidir. Sürenin doğru seçilmesi, toz parçacıkların kırılması ve soğuk kaynaklanmasıyla kararlı duruma geçerek alaşımlamayı kolaylaştırmaktadır. Gereken süre, kullanılan değirmenin türüne, öğütmenin yoğunluğuna ve öğütmenin sıcaklığına bağlı olarak seçilmelidir. Belirlenen sürenin gerekenden fazla olması, titanyum ve zirkonyum gibi reaktif metallerde istenmeyen fazların oluşmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, seçilen süre gerekenden fazla olamamalıdır (Suryanarayana, 1995).

3.2.5. Öğütücü Kap Malzemeleri

MA/MÖ işleminin verimliliği, öğütme ortamına toz boyutuna ve dağılımına bağlıdır. Öğütme kapları sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çelik, tavllanmış çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve yatak çeliği gibi malzemelerden yapılmaktadır. Öğütme ortamı, tozların alaşımlanması sırasında darbe kuvvetinin oluşması için yeteri kadar yüksek olmalıdır. Ancak, bazı durumlarda öğütme kabı için bazı özel malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar; titanyum (Chu, 1992), bakır (Suryanarayana, 1999), niyobyum (Larson, 1977), akik, zirkonyum (Biswas, 1996), silisyum nitrür, safir ve bakır-berilyumdur.

3.2.6. Bilye Toz Oranı

Bilye-toz oranı öğütme işleminde bulunan önemli parametrelerden biridir. Araştırmalar ve çalışmalarda 1:1 oranı ile 1:1000 oranları arasında uygulamalar yapılmıştır. MA/MÖ sırasında kullanılan bilye toz oranı genellikle (yüksek ve düşük kapasiteli öğütme cihazlarında) 1:10'dur (Suryanarayana, 1995).

3.2.7. Kap Doluluk Oranı

MA, toz parçacıklar arasında dönme sırasında meydana gelen kuvvetin etkisiyle oluşmaktadır. Bunun oluşması için bilye ve toz parçacıkları öğütme kabının içinde rahatça hareket edecek kadar boşluğa sahip olmalıdır. Kap doluluk oranı, alaşımlamanın gerçekleşmesi için önemli bir parametredir. Bilya miktarı ve toz parçacıkları küçükse, alaşımlama oranı düşük olmaktadır. Diğer yandan bilya miktarı çok, bilyaların hareket etmesi için yeterli kadar alan yoksa, oluşan hareket enerjisi toz parçacıklara daha az etki etmektedir. Sonuçta istenilen alaşımlama oluşmaz, oluşsa bile çok zaman alır. Bu yüzden, kaptaki doluluk oranı, %50 civarında olmalıdır (Suryanarayana, 1996).

3.2.8. Öğütme Ortamı

MA genellikle, korozyon veya kirliliğin oluşmaması için vakum altında veya inert özelliği olan gazların bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Öğütme atmosferinin tozlar üzerindeki en büyük etkisi, oksidasyon ve kirliliktir. Bu yüzden, oksijensiz veya argon, helyum gibi inert gazların etkisi altında gerçekleştirilir (Suryanarayana, 1996).

3.2.9. İşlem Kontrol Kimyasalı

Toz parçacıkların sünek olması ve öğütme sırasında ciddi plastik deformasyona uğraması nedeniyle birbirlerine soğuk kaynaklanır. Ancak, toz parçacıkları arasında gerçek alaşımlama, yalnızca kırılma ve soğuk kaynak arasındaki denge sağlandığında gerçekleşir. İşlem kontrol kimyasalları, toz karışımına aşırı soğuk kaynaklanma etkilerini azaltmak için öğütme sırasında ilave edilmektedir. Böylece kimyasallar, toz parçacıkların yüzey enerjisini azaltarak topaklaşmayı önler. Öğütme, işlem kontrol kimyasalının seçimi, öğütülen tozun yapısına, niteliğine, miktarına ve istenen son ürünün saflığına bağlıdır (Suryanarayana, 1996).

3.2.10. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Sıcaklığı

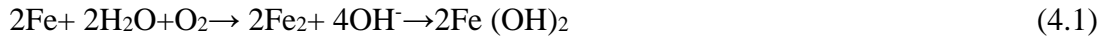
MA/MÖ sıcaklığı, toz parçacıkların öğütmesinde bir başka önemli parametredir. Difüzyon sırasındaki son ürünün katı çözelti, intermetalik, nanoyapı veya amorf bir çözelti için öğütme sıcaklığı önemlidir (Suryanarayana, 1996).

Korozyona etki eden parametreler, ortamın özelliğine, sıcaklığın etkisine, malzeme seçimine, mikroyapısına, sistem tasarımına, zemin elektriksel özgül direncinin etkisine bağlıdır (Çoban, 2006). Korozyon süreci kimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal korozyon olarak üç şekilde sınıflandırılır. Korozyonun kimyasal reaksiyon olarak ilerlemesi için, reaksiyona giren parçacıkların elektronlarını aktarması gerekmektedir. Termodinamik olarak reaksiyon, iç enerjinin aktivasyon enerjisine oranına bağlıdır. Heterojen kimyasal reaksiyon yasaları, korozyon sırasındaki metalin doğal bozunumunu kontrol eder. Kimyasal korozyonun en önemli örneği, iletken olmayan organik bileşiklerle ve agresif gazların olduğu yerlerdeki yüksek sıcaklıklarda metalin uğradığı bozunmadır. Metal oksidasyonuna direk neden olan sülfür, organik veya inorganik asitler üreten mikrobiyal aktiviteler, biyokorozyonda önemli itici güçtür. Biyokimyasal korozyonu durgun su, toprak ve organik ürünler artırmaktadır.

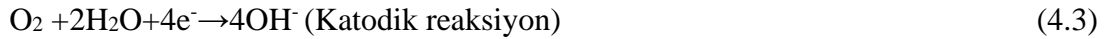
4.1. KOROZYONDA ELEKTROKİMYASAL MEKANİZMA

Elektrokimyasal korozyon, elektrokimyasal kinetikler tarafından şekillenmektedir. Yük transfer reaksiyon oranı, Faraday yasaları tarafından belirlenmektedir. Bir metalin yüzeyi tamamen veya lokal olarak korozyona uğradığında, çukurcuk ve lekeler korozyonu görülebilir. Metal yüzeyi tamamen sıvı, katı ve gaz ortamlarda elektron alışverişine maruz kaldığında korozyona uğramaktadır. Elektrokimyasal korozyon durumunda ise, dışarıdan elektrik akımı ile korozyon oluşturulmaktadır. Metale akım uygulandığında, metal yapısında kaçak akım oluşmaktadır. Elektrokimyasal korozyon, metalin korozyona uğrayan alanı ve dışarıdan bir devre yardımı ile sağlanan akım alan katodik bölge ile anodik arasındaki potansiyel farklılıktır. Potansiyel fark, bir metal yapıda iki elektrokimyasal aktif bölgeler arasında gerçekleşmektedir. Bu bölgeler, katodik ve anodik bölgelerdir. Katodik bölge akımı dışarıdan bir devre ile, anodik bölge ise akımı iletken bir ortam tarafından almaktadır. Elektrokimyasal korozyon iki kısımdan oluşur. İlk kısım anodik reaksiyon kısmı (oksidasyon/metalin çözünümü), ikinci kısmı katodik (su, hidrojen veya oksijen gazının azaltılması) reaksiyon kısmıdır. Kısmi korozyon reaksiyonunun enerji değişimi, reaksiyon için itici gücü ve reaksiyonun yönünü kontrol edilebilmesini sağlamaktadır. Korozyon reaksiyonunu aktive eden enerji ve kinetik özellikler kimyasal potansiyele, sıcaklığa ve reaktanların elektrokatalitik özelliklerine bağlıdır. Metal ve alaşımların

özelliklerine göre kimyasal korozyon, yüzey üzerinde ya eşit (karbon çeliklerde) bir oranda veya lokal olarak (Inconel veya Monel gibi sert alaşımlar) meydana gelmektedir. Lokal korozyonda korozyon, metalin tanelerine nüfuz ettikten sonra, kılcal çatlak veya çukurların oluşmasıyla ilerlemektedir. Korozyon bazen tane sınırları boyunca, taneler arası korozyon olarak bilinen bir şekilde meydana gelmektedir. Korozyon, geri dönüşümsüz elektrot işlemlerinden ayıran özelliklere sahiptir. Doğal korozyon dışarıdan bir akıma ihtiyaç duyulmaksızın gerçekleşebilir. Nötr veya alkali çözeltilerde demirin kimyasal etkileşim reaksiyonları, Eşitlik 4.1 ve 4.4 arasındaki denklemler ile ifade edilmektedir (Popov, 2015).



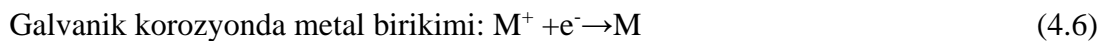
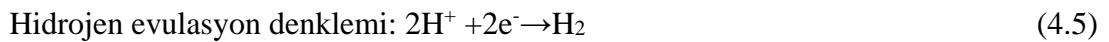
Denklem 1.1'deki korozyon reaksiyonu anodik ve katodik reaksiyon olarak, Eşitlik 4.2 anodik ve Eşitlik 4.3'deki katodik reaksiyon olarak ayrılabilir:



Asidik çözeltilerde ise oksijen depolarizasyon reaksiyonu Eşitlik 4.3 de verilmiştir:



Eşitlik 4.2 'ye göre, her demir atomu, valans durumunu 0'dan 2'ye yükselten iki elektron serbest bırakır. Katodik kısmi reaksiyonlar, alkaline veya nötr çözeltilerde Eşitlik 4.3 çözülmüş oksijen indirgenmesinden ve asidik çözeltilerden Eşitlik 4.4 oluşur. Eşitlik 4.5'te hidrojen evulasyonu, Eşitlik 4.6'da galvanik korozyonda oluşan metal birikimi, Eşitlik 4.7'de metal iyon indirgenmesi ve Eşitlik 4.8 ve 4.9'da depolarizasyon denklemi verilmiştir.

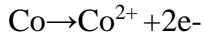
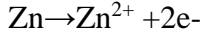




Diğer depolarizasyon reaksiyonlarının oluşmadığında su azalacaktır;



Metaller anodik reaksiyon sırasında korozyona uğramaktadır.



Korozyon, metal ve alaşımların farklı elektrokimyasal reaksiyon oluşumları ile karşımıza çıkmaktadır. İlk olarak, safsızlıklar içeren metaller (örneğin gümüş veya demir safsızlıkları içeren çinko veya kalay alaşımlarında oluşan korozyon mekanizmasında, gümüş ve demir potansiyel farkları nedeniyle çinko veya kalay elementleri) tarafından katodik olarak korunmaktadır. Ayrıca korozyon, metallerin kristal yönelimini veya tane sınırlarının sonucu olarak ortaya çıkabilir. İkinci olarak, farklı konsantrasyonlarla temas halinde olan özdeş metallerde oluşan korozyondur. Bu durumda seyreltilmiş metal solüsyonu, konsantre solüsyonuna daldırılmış elektrot üzerinde birikir ve elektrot tarafından çözündürülür. Diğer elektrokimyasal konsantrasyon hücresi tipi, farklı bir havalandırma hücresi olarak da bilinmektedir. Elektrot potansiyel farkı, elektrot kısmen farklı oksijen basınçlarına sahip aynı elektrolite daldırıldığı durumda meydana gelir. Alüminyum veya paslanmaz çelik bir klorür ortamına maruz kaldığında, çatlak korozyonu başlamaktadır. Aynı zamanda korozyon, sıcaklığa bağlı olarak şekillenmektedir. Aynı metal, farklı sıcaklıklarda elektrik ile temas halindeyse, düşük sıcaklıkta anodik (metal çözünür), yüksek sıcaklıkta ise katodik (metal birikir) özellik göstermektedir.

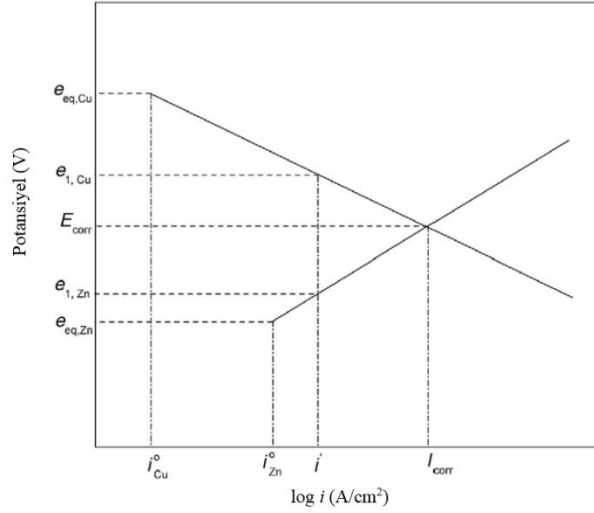
4.2. ELEKTROKİMYASAL POLARİZASYON

Bir metal (M), iyonlarının (M^{+}) olduğu bir solüsyona daldırıldığında, birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Eğer metal bir elektron kaybederse, metal iyonları oluşturur

veya çözüldüdeki metal iyonları elektronları kazanır ve katı metal oluşur. Metal-çözelti arayüzündeki denge, metal elektrolit arayüzündeki herhangi bir reaksiyonun meydana gelip gelmediğini göstermektedir. Denge, herhangi bir metal elektrolite daldırıldığında, elektrot arayüzünün her iki tarafında kısmi Gibbs serbest enerjisi veya kimyasalın eşitliği (μ) ile belirlenmektedir. Herhangi bir metal elektrolite daldırıldığında (termodinamik olarak), her iki taraftaki elektrokimyasal potansiyeller dengelenene kadar, arayüzey elektron transferini gerçekleştirmektedir. Elektrik-elektrolit arayüzündeki yüklenme transfer oranı, kimyasal potansiyel farkı olarak bilinen arayüzeyler arasındaki elektrik akımına bağlıdır. Denge durumunda, korozyon reaksiyonu ve indirgeme reaksiyonu oranı eşit olur ve net akım sıfır olur. Uygulanan potansiyel arasındaki fark (E_{app}), korozyon hücresi boyunca net akım geçtiğinde ve korozyon potansiyeli (E_{corr}), elektrot polarizasyonu, aşırı potansiyel veya aşırı voltaj (η) ile simgelenmektedir. Ayrıca η terimi, elektrot-çözelti arayüzünün korozyon potansiyel değerinden ne ölçüde ayrıldığını göstermektedir, Eşitlik 4.10'da verilmiştir.

$$\eta = E_{app} - E_{corr} \quad (4.10)$$

Aşırı voltaj, akımın yoğunluğuna bağlıdır. Elektroda katodik akım uygulandığında, yavaş yüklenme transferinin bir sonucu olarak metalde elektron birikir. Bu olay katodik polarizasyonun, η_c , negatif olmasına sebep olmaktadır. Buna karşılık elektronlar, anodik polarizasyondan (korozyon) koptuğunda, polarizasyon pozitif olur. Harici bir devreden akım üretilerek çevrimde çift yönlü reaksiyon meydana geldiğinde, denge bozulur. Akım, potansiyel değişimi teşvik eder ve polarizasyona sebep olmaktadır. Yükün korunması için her korozyon işleminde toplam indirgeme oranı, toplam oksidasyon oranına eşit olmasıdır. Elektroda da yükün birikmesini engellemek için, anodik akımların toplamı katodik akımların toplamına eşit olmalıdır (Pedefferri, 2018).

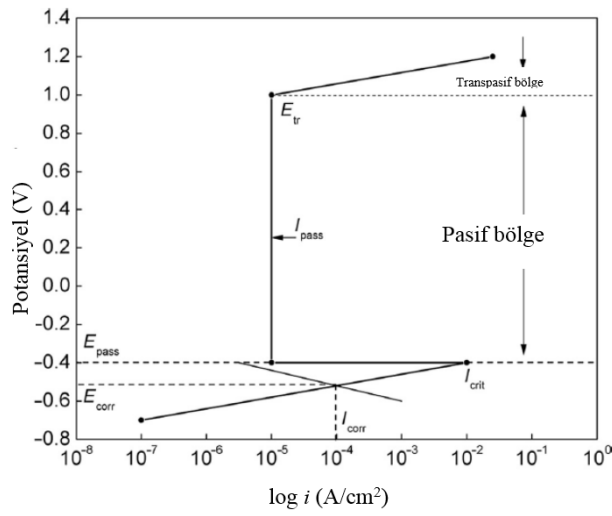


Şekil 4.2. Bakır-Çinko Evans diyagramı (anot ve katod polarizasyon eğrileri) (Pedefferri, 2018).

Her iki elektrod polarizasyonu üzerinde, hücre potansiyeli oksidasyon boyunca ve indirme eğrileri Şekil 4.2. de verilmiştir. Bakır ve çinko elektrodlarına sahip Daniel hücresi, basit bir galvanik hücre dikkate alınarak bir Evans diyagramı ile anlaşılabilir. Bu diyagram, korozyon kinetiklerini basit olarak vurgulamasına yardımcı olmaktadır. Bakırın, bakır iyon solüsyonunda ve çinkonun, çinko iyon solüsyonundaki açık devre potansiyeli gösterilmiştir. Açık akım potansiyellerine göre sırasıyla $e_{eq,Cu}$ ve $e_{eq,Zn}$ ve akımlar her iki elektrod reaksiyonundaki akım yoğunluğudur. Bu hücre için, termodinamik bakırın indirgenmesini bakırın oksidasyonu ($\Delta G = -nFe^0$) ve doğal reaksiyona sahip olan kriterlerde oluşur. Hücreden akım geçtiğinde i_0' , bakır ve çinko elektrodlarının potansiyeli $e_{1,Cu}$ ve $e_{1,Zn}$; elektrodların ($e_{eq,Cu} - e_{1,Cu}$) ve ($e_{eq,Zn} - e_{1,Zn}$) her biri tarafından polarize edilmektedir. Ayrıca polarizasyon üzerinde anodik ve katodik eğriler, dış akımın maksimize edildiği bir noktada kesişmektedir. Bir korozyon sisteminde ölçülen çıkış potansiyel, sıklıkla karışık potansiyel ya da korozyon potansiyeli (E_{corr}) olarak adlandırılır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesiştiği potansiyeldir. Korozyon potansiyelindeki akımın değeri, korozyon akımı (I_{corr}) olarak adlandırılır ve korozyon oranı hesaplamada kullanılmaktadır. Korozyon akımı ve korozyon potansiyeli bir spesifik sistem için akım yoğunluğu değişimi ve standart elektrod potansiyelleri gibi özgün redoks reaksiyonlarının kinetiklerinden tahmin edilebilmektedir.

4.3. PASİFLEŞME

Bir metal, güçlü oksitleyici çözeltilerde veya uygulanan anodik polarizasyonda korozyona direnirse, pasiftir (Evans, 1927; Uhlig, 1958; Fehlner vd, 1970, Barr 1978; Leach vd, 1988; Sato, 1990). Aktif-pasif metal oksidasyon dağılayıcı veya anodik polarizasyon etkileşimi boyunca pasifleşir. Bir metal polarizasyon eğrisinde aktif pasif ve çapraz olarak üç bölgeye sahipse, aktif-pasif olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.3'te bir metalnin aktif-pasif tipik bir anodik polarizasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Bir metalin aktif-pasif anodik polarizasyon eğrisi (Pedferri, 2018).

Aktif bölgede, anodik elektrokimyasal reaksiyonu metal oksidasyonudur. Karışık potansiyel teorisi, bu bölgedeki alaşımın korozyonunu kontrol eder. Korozyon potansiyeli ve akım, özel redoks denklemlerinin tafel kinetikleriyle kontrol edilir. Katodik polarizasyon reaksiyonları, oksitleyici hidrojen veya oksijen gelişimini indirgerler. Aktif durumunda, daha fazla polarizasyon ile korozyon akımı artar. Şekil 4.3'deki pasif bölgede, korozyon akımı birden düştüğü için polarizasyon artışla sonuçlanmıştır. Pasifizasyon potansiyelinde, E_{app} , yeterli bir kritik akım yoğunluğu, I_{crit} , sistemde pasif bir yüzey şekli olmasını sağlar. Bu noktada akım, artmayı durdurur ve aktif metal yüzeyden birkaç kat daha küçük olan pasifizasyon akımı I_{pass} 'a doğru azalmaya başlar. Bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif olduğu, çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğine bakılarak kesin şekilde belirlenebilir (Gerengi, 2008).

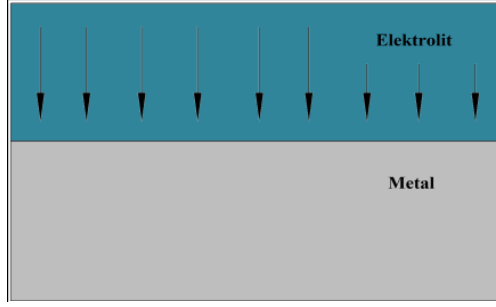
4.4. KOROZYON ÇEŞİTLERİ

Korozyon, kimyasal bileşim, ortam ve elektrokimyasal özellikler, sıcaklık, korozyon bozunma ve bozunma oranına göre sınıflandırmaktadır. Bunlar;

- Homojen dağılımlı korozyon
- Galvanik korozyon
- Çukurcuk korozyonu
- Çatlak korozyonu
- Kazımalı korozyon
- Tabaka altı korozyon
- Seçici korozyon
- Taneler arası korozyon
- Tane içi korozyon
- Kazımalı korozyon
- Mekanik zorlamalı korozyon çeşitleri
- Gerilmeli korozyon
- Hidrojen gevrekliği
- Yorulmalı korozyon
- Erozyonlu korozyon
- Kavitasyon (Bardal, 2007).

4.4.1. Homojen Dağılımlı Korozyon

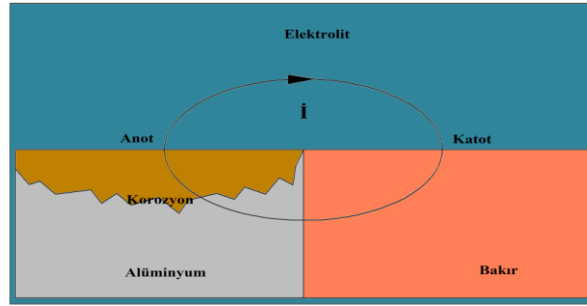
Homojen dağılımlı korozyon da metal yüzey alanının ve uniform kalınlığın azalmasının sonucu olarak, yüzeyin her noktasında aynı oranda ilerler. Homojen dağılımlı korozyonun şematik olarak gösterimi, Şekil 4.4'te verilmiştir. Aşındırıcı metal hem bileşimsel hem de metalurjik olarak düzgün olmalıdır. Korozyonun gerçekleşmesi için öncelikli bir yerinin, anodunun ve katodunun sabit bir yeri olmadığından dolayı, düzgün bir korozyon oluşmasına neden olur. Korozyon oranı, elektrokimyasal korozyon teknikleri ve ağırlık kaybı ile belirlenir (Isecke vd, 2011). Korozyona uğrayan metallerin herhangi bir belirti göstermede, uzun süre kırılmadan ve delinmeden kalması nedeniyle, en az zarar verici korozyon türüdür (Bardal, 2007).



Şekil 4.4. Homojen dağılımlı korozyonun şematik olarak gösterimi (Bilhan, 2003).

4.4.2. Galvanik Korozyon

İki farklı metal elektriksel olarak birbirine temas ettiğinde açığa çıkan potansiyel fark iletken bir ortamda elektron akışı meydana getirmesiyle oluşmaktadır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı anot olur. Böylece korozyon hücresi oluşturan ve anot olan metalin korozyona uğradığı korozyon türüne galvanik korozyon denir. Basit olarak galvanik korozyon Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Korozyon oranı, metalin potansiyel farkının oluşması, kullanılan metallerin iletkenliği ve anodik ve katodik oranın ilişkisine bağlıdır (Pourbaix, 1971; Bockris ve Reddy 1971).

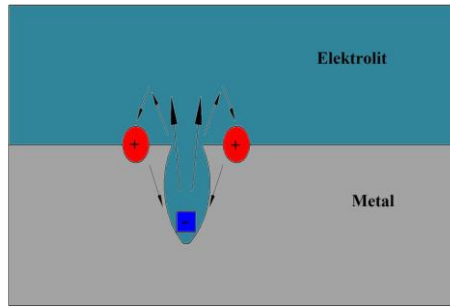


Şekil 4.5. Şematik olarak galvanik korozyonun gösterimi (Bilhan, 2003).

4.4.3. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu, metal ve alaşımlarda daha çok bölgesel bir bozunumun etkisiyle, korozyon boşluklarının veya çukurların oluşmasıyla gerçekleşen bir korozyon çeşididir. Basit olarak çukurcuk korozyonu, Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Yüksek oranlarda tahrip edici ve tehlikeli bölgesel korozyonların oluşmasına neden olur. Çukurlar küçük boşluklar veya yüzey çapından daha büyük veya eşit derinliğe

sahip deliklerdir. Bu korozyon şekillendirme öncesinde ekipman hatalarından oluşan gözeneklerin büyüyerek, o bölgedeki deformasyonun artmasına ve ince parçaların o bölgeden kopmasına ve çukurların büyümesine neden olmaktadır (De Meo vd, 2017). Çukurlaşma korozyonunun oranı, çevresi, PH klorür konsantrasyonu, elektrolit asitliği, oksitleyici konsantrasyonu, sıcaklığı, yapısal özellikleri, alaşımın bileşimi, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, potansiyeli ve potansiyel tarama hızlarına bağlıdır (Fontana ve Greene 1967, Pistorius ve Burstein 1992, Frankel, 1998, Burstein vd, 2004). Şekil 4.6’da, şematik olarak çukurcuk korozyonu gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Şematik olarak çukurcuk korozyonunun gösterimi (Bilhan, 2003).

4.4.4. Çatlak Korozyonu

Çatlak korozyonu, ısı değiştirgeci (eşanjör) plakalarının üst üste temas ettiği tüp ve tüp levhalarının bağlantı yerleri veya kabuklaşmanın olduğu aralıklarda gerçekleşir. Bu korozyon çeşidi paslanmaz çelik, alüminyum, titanyum ve bakır ile inşa edilen yapıların mekanik bağlantılarında ciddi şekilde deformasyona neden olur. Civata conta perçinleri veya yüzey tortuları altındaki yarıklarda yakalanan küçük hacimli çözelti ile başlar. Çukurcuk korozyonu ile aynı şeklinde meydana gelir. Fakat oluşum yeri farklıdır. Ara yüzeylerdeki farklı oksijen oranları, potansiyel fark yaratarak akım oluşturmakta ve metalin iyonlaşmasını meydana getirmektedir. Özellikle, bağlantı noktaları arasında önemli tahribatlara neden olan aralık korozyonunun hızı, önceden belirlenememektedir (Aygün, 2003).

4.4.5. Tabaka Altı Korozyonu

Metal bir malzemenin yapısında, içerisinde bulunan nem etkisi ile haddeleme yönünde ve paralel bir şekilde uzamış tane sınırları boyunca meydana gelen ve iki tabakanın ayrılması şeklinde oluşan korozyon türüdür. Genellikle sistemlerin bulunduğu alanlarda ve marina uygulamalarında görülmektedir. Korozyona dirençli paslanmaz çelik, bakır ve titanyum alaşımları tabaka altı korozyona karşı oldukça dirençlidir (Slabaugh ve Grother, 1954).

4.4.6. Seçici Korozyon

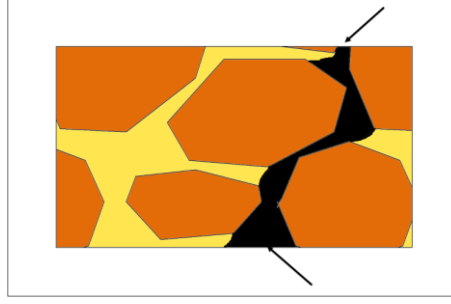
Seçici korozyon, alaşım içerisindeki bir elementin veya fazın daha önce çözülmesi sonucu, diğer elementin süngerimsi yapıda kalması ile oluşan korozyon çeşididir. Seçici korozyon daha çok, pirinç ve lamel grafitli dökme demirlerde meydana gelir. Cu-Zn (pirinç) malzemelerde, %15'i geçen Zn miktarı ile 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 mağruz kalmış bölgeler, çeşitli birikintilerle kaplandığı için korozyondan oluşan deformasyonların tespit edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle, bu korozyon ciddi bir malzeme hatası oluşmadan meydana gelebilmektedir (Bardal, 2007).

4.4.7. Taneler Arası Korozyon

Metaller küçük kristal ve tanelerden oluşmaktadır. Her bir tanenin yüzeyi birbirleriyle bitişik bir şekilde dizilerek tane sınırlarını belirler. Basit olarak taneler arası korozyon Şekil 4.7'de gösterilmiştir Belirli koşullar altında, tane sınırlarının yakınındaki küçük alanlar daha anodik olduğu için büyük tanelerden daha aktiftir. Korozyon tane

sınırlarından nüfus ederek gerçekleştiği için, bu korozyon çeşidi taneler arası korozyon olarak bilinir. Bu korozyon çeşidinde taneler arasındaki yapılar bozunduğu için, metalin mukavemetinin azalmasına neden olur. Taneler arası korozyon çeşitli nedenlerden oluşmaktadır. Bilinen en önemli örneği paslanmaz çeliklerde kaynaklanan kısımların korozyona eğilimli olmasıdır (During, 2018).



Şekil 4.7. Taneler arası korozyon (Bilhan, 2003).

4.4.8. Tane İçi Korozyon

Malzemelerde tane içlerinde 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.

4.4.9. Kazımalı Korozyon

Belirli bir yük altında çalışan iki metal parçanın temas halindeki yüzeylerinin birbirleriyle titreşimi ve sürtünmesinden dolayı, birbirlerinde oluşturdukları aşınma bölgelerinde oluşan korozyon türüdür. Korozyon, bu ortama O_2 'in dahil olması ile oksit parçacıklarının oluşmasıyla meydana gelmektedir.

4.4.10. Mekanik Zorlamalı Korozyonlar

Gerilmeli Korozyon: Yük altında çalışan malzemeler üzerinde gerilmelerin oluşması ile, yapıda oluşan mikro çatlaklardan dolayı meydana gelen bir korozyon türüdür.

Genellikle NH₃, SO₂ içeren endüstriyel ortamlarda ve marina uygulamalarında karşılaşılan ciddi sorunlara ve hasarlara yol açan bir korozyondur. Bu korozyonun önlenmesinde etkili birkaç önemli faktör bulunmaktadır. Bunlar, malzemeye uygulanan gerilimin azaltılması, ortamın nötr olarak ayarlanması ve malzeme seçimidir.

Hidrojen Gevrekliği: Bu korozyon çeşidi daha çok kafes yapısı hacim merkezli kübik olan metallerde meydana gelir. Genellikle, petrol ve kimya endüstrisinde kullanılan malzemelerde rastlanmaktadır. Katot reaksiyonu sonucunda malzemede açığa çıkan hidrojen, malzemede basınç bölgeleri oluşturmaktadır. Bu basınç, iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır.

Yorulmalı Korozyon: Değişken yük altında çalışan malzemelerde sıklıkla görülen, tane içi bir korozyon türüdür. Malzemeler, uzun süreli çalışmalar 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 gelmektedir. Genel olarak sıvının yön değiştirdiği boru dirseklerinde ve pompalarda sıklıkla rastlanan bir korozyondur.

Kavitasyon: sıvı içerisinde malzemenin yüzeyinde oluşan korozyon türüdür. Sıvının akışı sırasında akışkan içerisinde 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.

4.5. KOROZYON İZLENMESİ VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Korozyonu önlemek amacıyla yapılması gereken en önemli konu, korozyonun izlenmesi ve ölçülmesidir. Bu veriler doğrultusunda yeni alaşımlar ve istendiği takdirde korozyona müdahale edilmesi söz konusu olabilmektedir.

Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyon söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Kimyasal olaylarda korozyon hızı kütle azalması yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal empedans, harmonik analiz ve dinamik elektrokimyasal empedans yöntemi gibi yöntemlerle ölçülmektedir. Çizelge 4.1’de, korozyon hızını belirten bazı birimler verilmiştir (Perez, 2016).

Çizelge 4.1. Korozyon hızını belirten bazı birimler (Perez, 2016).

Yılda inç	
Ayda inç	Metalin incelme hızını verir
Yılda mil (mpy)	Metalin incelme hızını ondalıksız olarak küçük sayılarla verir.

En belirgin birimler yılda inç, ayda inç, yılda milimetre veya ayda milimetredir. Endüstride kullanılan metallerin korozyon hızı yaklaşık olarak 1 ile 200 mpy arasında değiştiğinden dolayı pratikte yılda mil incelme anlatımı daha geçerlidir. Böylece korozyon verilerini ondalık sayılara gereksinim duymadan belirlemek mümkündür. Yılda mil (mpy) olarak korozyon hızı, korozif ortama bırakılan metalin ağırlık azalması Eşitlik 4. 11’de verilmiştir.

$$M = 534w/DAT \text{ py} \quad (4.11)$$

Burada;

W = Ağırlık azalması, mg

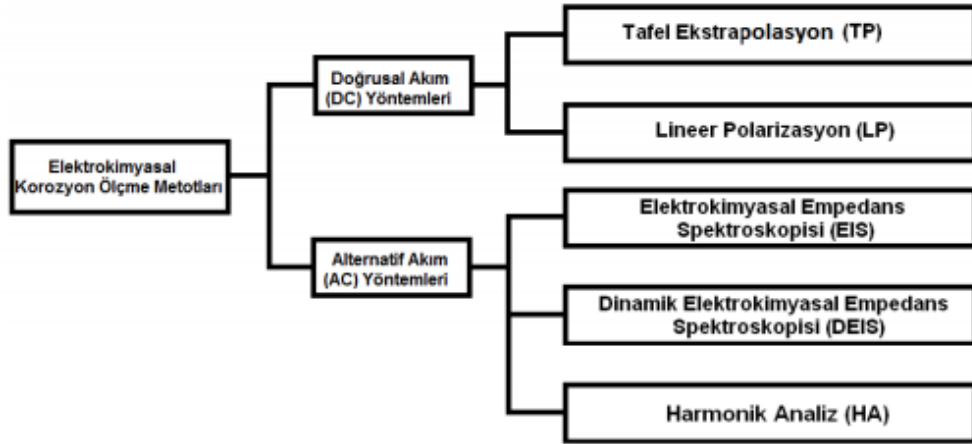
D = Örneğin yoğunluğu, g/cm³

A = Örneğin yüzeyi, inç kare

T = Süre, saat

4.6. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON TEST YÖNTEMLERİ

Sulu ortamlarda gerçekleşen korozyon elektrokimyasal nitelikte olduğu için, elektrokimyasal korozyon test yöntemlerinin önemi büyüktür. Elektrokimyasal yöntemlerle ölçümler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri ile korozyon reaksiyonlarının mekanizması belirlenebilir (Gerengi, 2006). Korozyon hızının kalitatif olarak belirlenebilmesi metal ve metal alaşımlarının korozyona karşı dirençlerini ve birbirleriyle karşılaştırılabilmesinin sağlanması önemlidir. Korozyon hızı ölçüm uygulamaları ile elde edilen veriler kullanılarak, korozyon hızı yüzde ağırlık değişimi veya akım yoğunluğu verileriyle, yüzde değişim belirlenmektedir. Korozyon hızının hesaplanması, koşulların her geçen gün farklılaşmasıyla gelişen birçok yöntemle yapılmaktadır. Elektrokimyasal olarak korozyon hızını ölçmekte kullanılan yöntemler, Şekil 4.8’de verilmiştir (Bereket ve Gerengi 2015).



Şekil 4.8. Elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri (Bereket ve Gerengi 2015).

Tafel Polarizasyon yönteminde, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon hızı belirlenir. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle, korozyon akımı (korozyon hızı) ölçülür. Korozyon potansiyeli, akım uygulanmadan

önce, karşıt elektrotuna karşı voltmetrede ölçülen potansiyeldir (Altınöz, 1995). Tafel polarizasyon yönteminin kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar uygun koşullar altında tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerlerin doğruluğunun, geleneksel ağırlık kayıp metotlarıyla elde edilen değerlere eşit olması, çok düşük korozyon hızlarının tespitindeki doğruluk başarısı ve tafel eğrilerinin kolayca ve kısa süre içerisinde bulabilmesidir (Popova, 2008).

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi, ohm yasası temeline dayanmaktadır. Ohm yasasında direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran kadar olduğu bilinmektedir. Fakat alternatif akım uygulamalarında frekans sıfır değerine eşit olmadığında, ortaya empedans kavramı çıkar (Gerengi, 2008). Elektrokimyasal empedans yöntemi, deney yapılan hücreye 0.001 Hz- 100.000 Hz. frekans ve 5 Mv - 50 Mv voltaj aralığında bir sinüzoidal dalga gönderilmesiyle yapılan bir korozyon hızı ölçüm yöntemidir. Doğru akım kaynaklarına göre elektrot üzerinde etkisi azdır. Böylece, daha güvenilir bilgi elde edilir (Cogger and Evans, 1999). Elektrokimyasal empedans yönteminin kullanılmasının çeşitli avantajları vardır. Yüksek dirence sahip kaplamalı numunelerin dirençlerini belirler ve doğrusal akım metodlarına göre numuneyi daha az zarara uğratar. Yine, aynı akım doğrultusunda sistemin elektrokimyasal yapısı ve reaksiyonları hakkında detaylı bilgi verir.

4.7. KOROZYONUN ÖNLENMESİ

Korozyon olayı, dinamik bir döngü sürecinden oluşmaktadır. Bütün ortamlarda metal, az veya çok korozif bir etkiye maruz kalabilir. Metallerin korozyonunu önlemek için birçok yöntem bulunmaktadır. Yeni çalışmalarla, korozyon sürecinin daha da geciktirilmesine çalışılmaktadır. Bu önlemlerin en ekonomik olanı, çalışma koşulları da göz önüne alınarak seçilmelidir. Korozyondan korunmanın birçok yolu bulunmaktadır. Bu yöntemlerin en önemlileri;

- Korozif ortama uygun dayanıklı malzeme kullanmak (Üretim ve tasarım),
- Korozif ortama uygun inhibitör eklemek,

- Korozif ortama uygun, başka bir malzeme ile diğer malzeme yüzeyini kaplamak (Malzeme yüzeyini yalıtkan polimer veya plastik malzeme ile kaplamak veya boyamak),
- Katodik koruma uygulamak (Ara yüzeyin elektrokimyasal özelliğini değiştirmek),
- Anodik koruma uygulamaktır (Ara yüzeyin elektrokimyasal özelliğini değiştirmek).

BÖLÜM 5

MALZEME VE METOT

Bu çalışmada, Mo-bazlı 0,40, 0,45, 0,50 ve 0,55 %Ti ve 0,06, 0,07, 0,08 ve 0,09% Zr içeren TZM alaşımları (ağırlıkça) mekanik alaşımlama metodu ile üretilmiştir. Temel alaşım elementlerine ek olarak C, Fe, Ni ve Si ilave edilmiştir. Elementel tozlar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Üretilen TZM alaşımları tek eksenli presde ön şekillendirildikten sonra, vakumlu ısıtma işlem fırında (10^{-6} mbar vakum altında) sinterlenmiştir. TZM alaşımlarındaki mikro yapısal farklılıkların belirlenmesi için, taramalı elektron mikroskobu (SEM+EDS) ve x-ışınları (XRD) kullanılmıştır. Ayrıca, alaşım elementlerinin yoğunluk ve mikro sertlik üzerine etkisi incelenmiştir. Korozyon dirençlerinin belirlenmesi için, üç farklı pH değerinde (4 (asidik), 7 (nötr), 10 (bazik)) elektrokimyasal korozyon test düzeneği ile Tafel Polarizasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak test edilmiştir.

5.1. TZM ALAŞIM TOZLARININ HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmada kullanılan Mo, Ti, Zr, C, Fe, Ni ve Si elementel tozları %99,7-99,9 saflığa sahiptirler. Elementel tozlar SİGMA ALDRİCH firmasında temin edilmiştir. Çalışma kapsamında üretilen TZM alaşımlarının kimyasal bileşimleri, Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada üretilen TZM alaşımlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlık).

Alaşım kodu	Elementler (%)						
	Ti	Zr	C	Fe	Ni	Si	Mo
T1	0,4	0,06	0,01	0,01	0,005	0,005	Kalan
T2	0,45						
T3	0,50						
T4	0,55						
Z1	0,4	0,06	0,01	0,01	0,005	0,005	Kalan
Z2		0,07					
Z3		0,08					
Z4		0,09					

Çizelge 5.1’de verilen kimyasal bileşimlere uygun olarak, Şekil 5.1 ‘de verilen Precisa marka XB200h model hassas terazi (yoğunluk kitine sahiptir) ile elementel tozların tartımı yapılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen TZM alaşımlarının yoğunluk ölçümleri de Precisa marka XB200h model yoğunluk ölçüm kitinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Precisa marka XB200h model hassas terazi

5.2. TZM ALAŞIMLARININ MEKANİK ALAŞIMLANMASI

MA işlemi Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bölümündeki tek öğütme hücreli, 225 ml kapasiteli Fritsch Pulverisette planeterr tip öğütme/alaşımlama (MÖ/MA) cihazında gerçekleştirilmiştir. Fritsch Pulverisette plnaer tip öğütme/alaşımlama cihazının görüntüsü Şekil 5. 2’de verilmiştir. Çizelge 5.1’de verilen farklı Ti ve Zr bileşime sahip TZM alaşımlarının üretilmesinde 10:1

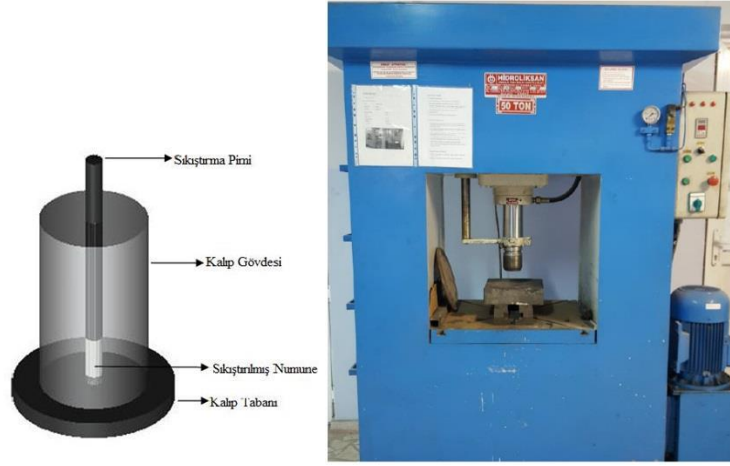
bilye toz oranı, 400 rpm çalışma hızı ve 2 saat MA kullanılmıştır. MA işleminde, öğütücü hücre içerisine öğütücü bilye olarak 8 mm çapında çelik bilye ve işlem kontrol kimyasalı olarak etanol (topaklaşmayı engellemek için) kullanılmıştır. Mekanik alaşımlanan tozların toz boyut ölçümleri, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan Malvern Instrument lazer toz boyut ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Fritsch Pulverisette planer tip öğütme/alaşımlama cihazı.

5.3. TZM TOZLARININ ÖN ŞEKİLLENDİRİLMESİ VE SİNERLENMESİ

TZM alaşımları, Şekil 5.3. a’da verilen tek yönlü çelik kalıp içerisinde (çap 12 mm boy 7-8 mm olarak) (700 MPa) soğuk preslenerek elde edilmiştir. Şekil 5.3. b’de soğuk şekillendirme yapılan Hidroliksan marka presin görüntüsü verilmektedir. Çelik kalıp ve toz TZM alaşımlarının ön şekillendirilmesini kolaylaştırmak için, kalıp iç cidarı ve zımba dış cidarında çinkostearat kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Çelik kalıp (a), ön şekillendirilmede kullanılan presleme (b).

Ön şekillendirilen TZM alaşımları, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bölümünde bulunan vakumlu ısıtma fırınında 10^{-6} mbar vakumda 1300°C sıcaklıkta 4 saat sinterlenmiştir. Vakumlu ısıtma fırınının görüntüsü, Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Vakumlu ısıtma fırını.

5.4. TZM ALAŞIMLARINA UYGULANAN METALOGRAFİK İŞLEMLER

MA ile üretilen TZM alaşımların metalografik incelemelerinin yapılabilmesi için, numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanmasında Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bölümündeki Presi marka Mecapol P262 model cihazı kullanılmıştır. ASTM-E3-11 standardına uygun olarak hazırlanan numuneler, Murakami ($K_3Fe(CN)_6$) 10gr, KOH 10gr, Saf su 100ML) dağlayıcısı ile 2 dakika dağlandı.

5.5. TZM ALAŞIMLARININ SERTLİK ÖLÇÜMLERİ

MA ile üretilen TZM alaşımları mikro sertlik ölçümleri, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bölümünde bulunan (Şekil 5.5'te verilen) Shimadzu marka mikro sertlik ölçüm cihazında HV 0.5 değerinde 4.903 N yük altında 10 sn test edilmiştir. Farklı Ti ve Zr bileşimlerine sahip TZM alaşımlarının 5 adet mikro sertlik ölçümleri yapılmış ve ortalaması alınmıştır.



Şekil 5.5. Mikro sertlik cihazı.

5.6. TZM ALAŞIMLARIN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM+EDS) ALTINDA İNCELENMESİ

Üretilen TZM alaşımların üretimi sonrasında ve farklı pH değerlerinde uygulanan elektrokimyasal korozyon öncesi ve sonrasında, mikroyapısal incelemelerinde SEM görüntüleri ve EDS analizleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü

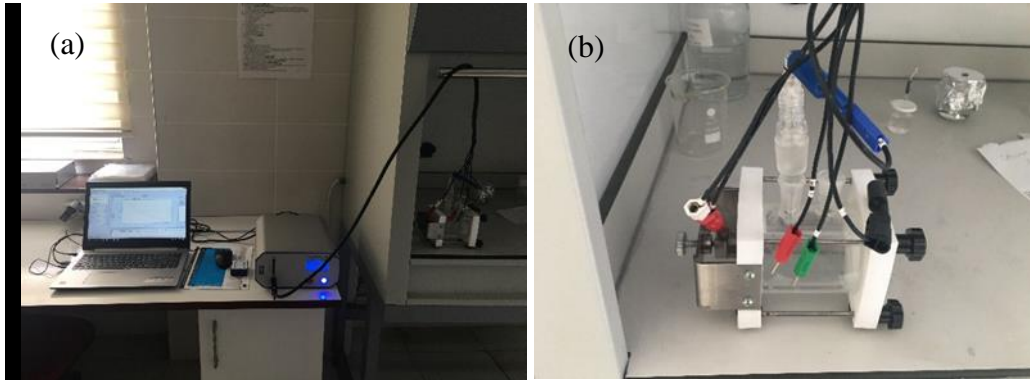
(MARGEM) Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss marka Ultra/Plus (FEG) model tarama elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır.

5.7. TZM ALAŞIMLARIN X-IŞINI KIRINIMI (XRD) İNCELEMELERİ

TZM alaşımlarında farklı Ti ve Zr elementi miktarına bağlı olarak oluşan fazların belirlenmesi için, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü (MARGEM) Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka XRD cihazında X- ışını kırınımı (XRD) incelemeleri yapılmıştır.

5.8. TZM ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL DENEYLERİ

TZM alaşımlarının korozyon testleri, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bölümü Malzeme Laboratuvarlarında bulunan IVIUMSTAT.XRe elektrokimyasal korozyon test cihazında test edilmiştir. Elektrokimyasal korozyon cihazı Şekil 5. 6. a'da, korozyon hücresi ve elektrotları Şekil 5. 6. b'de verilmiştir. Farklı Ti ve Zr bileşimine sahip TZM alaşımları, üç farklı pH değerinde (asidik, nötr ve bazik ortamlarda) elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır.



Şekil 5.6. Elektrokimyasal korozyon cihazı (a), korozyon hücresi ve elektrotları (b).

Elektrokimyasal korozyon testleri, potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılarak yapılmıştır. Numuneler ilk olarak, açık devre potansiyeline (OCP) ulaşılan kadar 60 dakika bekletilmiştir. Polarizasyon ölçümleri, üç elektrot tekniği ile Ag/AgCl referans elektrot ve bir platin levha (Pt) karşıt elektrot (CE) kullanılmıştır.

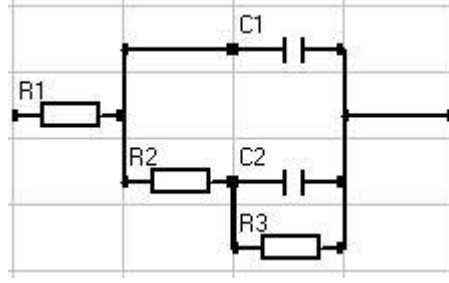
Çalışmada, -1V ve +1.5V tarama aralığında, 1 mV/sn tarama hızıyla uygulanan bir döngüsel polarizasyon ölçümü gerçekleştirilmiştir. Korozyon testlerinde, pH4, pH7 ve pH10 sertliğine sahip solüsyonlar kullanılmıştır. Kullanılan solüsyonların kimyasal bileşimi, Çizelge 5. 2’de verilmiştir. Solüsyon Ph değerleri ADWA marka pH metre ile kontrol edilmiş ve korozyon test solüsyonları her bir numune için ayrı ayrı hazırlanmıştır. Testler, -1mV- +1.5mV tarama aralığında, 1 mV/sn tarama hızıyla uygulanan bir döngüsel polarizasyon ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Doğrudan cihazdan okunan eğrilerden korozyon potansiyeli (Ekor), korozyon akım yoğunluğu (Ikor) ve korozyon hızı (CR) Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanmıştır. Korozyon testleri tamamlandıktan sonra, korozyon yüzeyleri SEM görüntüleri ile incelenmiştir.

Çizelge 5.2. Korozyon testinde kullanılan solüsyon bileşimleri.

200 ml solüsyon için	
pH4	0.00166 ml HCl+Saf su
pH7	0.0012 gr NaCl+Saf su
pH10	0.0012 gr NaCl – 0.0008 gr NaOH+ Saf su

Çalışma kapsamında, korozyon testinden önce elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. EIS, korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi verdiği için, hemen hemen her sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere nazaran, elektrot üzerinde çok az etkide bulunur. Dolayısıyla daha güvenilir bilgiler verir (Cogger and Evans, 1999). Bu yöntem, Ohm yasası temeline bakılarak daha iyi anlaşılabilir. Ohm yasası, direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran olduğunu ifade etmektedir. EIS ölçümleri farklı bileşimlerde Ti ve Zr ilaveli TZM alaşımlarına sahip malzemeye (IVIUMSTAT.XRe marka cihaz ve IVIUMSOFT yazılımı ile) 0.05Mhz den 100Khz kadar olan frekans aralığında 10 mV AC genliği ile uygulanarak yapılmıştır. Farklı bileşimlerde Ti ve Zr ilaveli TZM alaşımları, üç farklı Ph değerindeki solüsyonlarda korozyon testine tabi tutulmuştur. Malzemeye ve test yapılan ortam değerlerine en uygun şekilde bir eşdeğer devre

uygulanarak, IVIUMSOFT yazılımında empedans ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan eşdeğer devre şeması, Şekil 5.7’de verilmiştir.



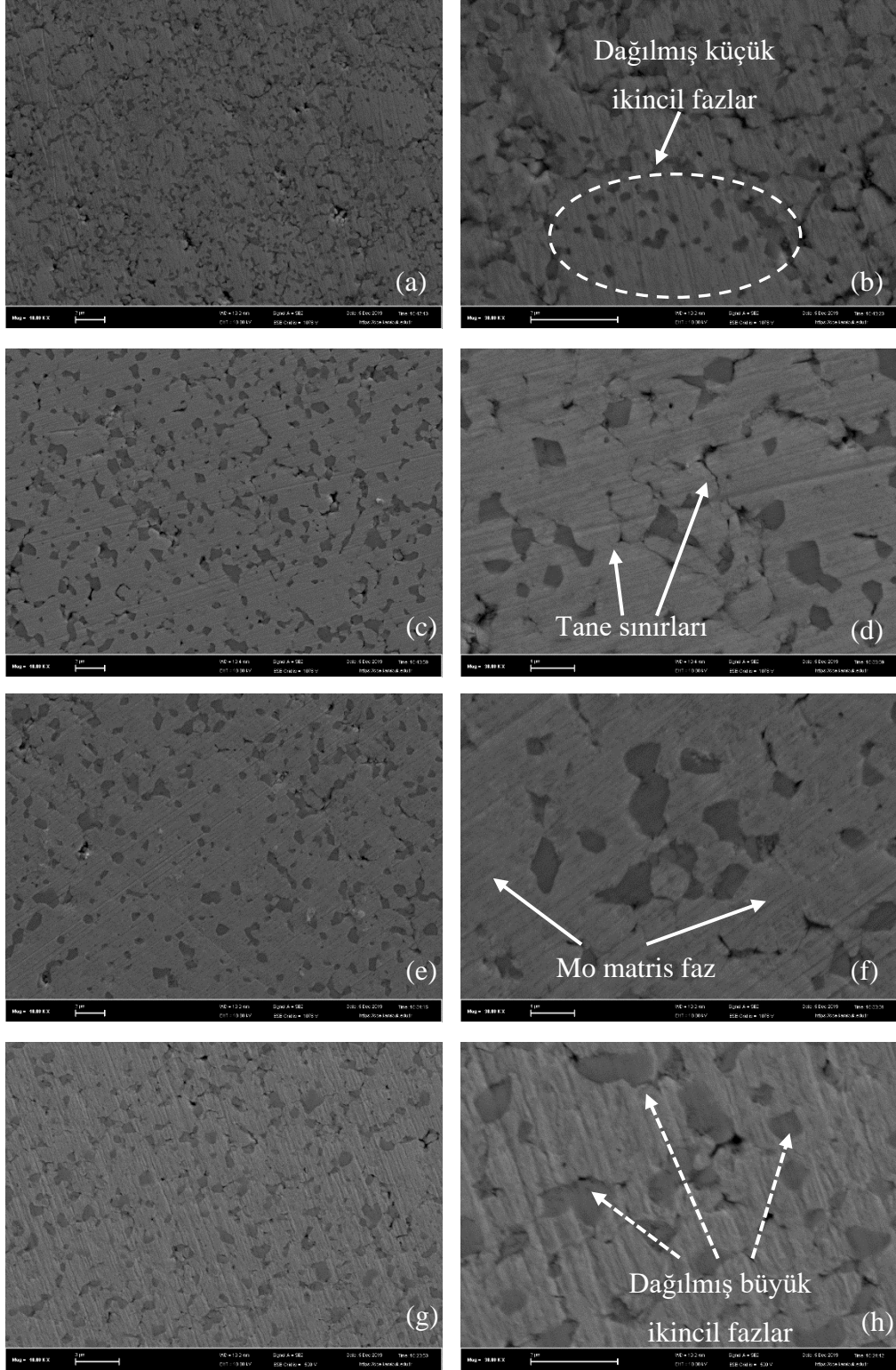
Şekil 5.7. TSM alaşımlarının empedans ölçümünde kullanılan eşdeğer devre şeması.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

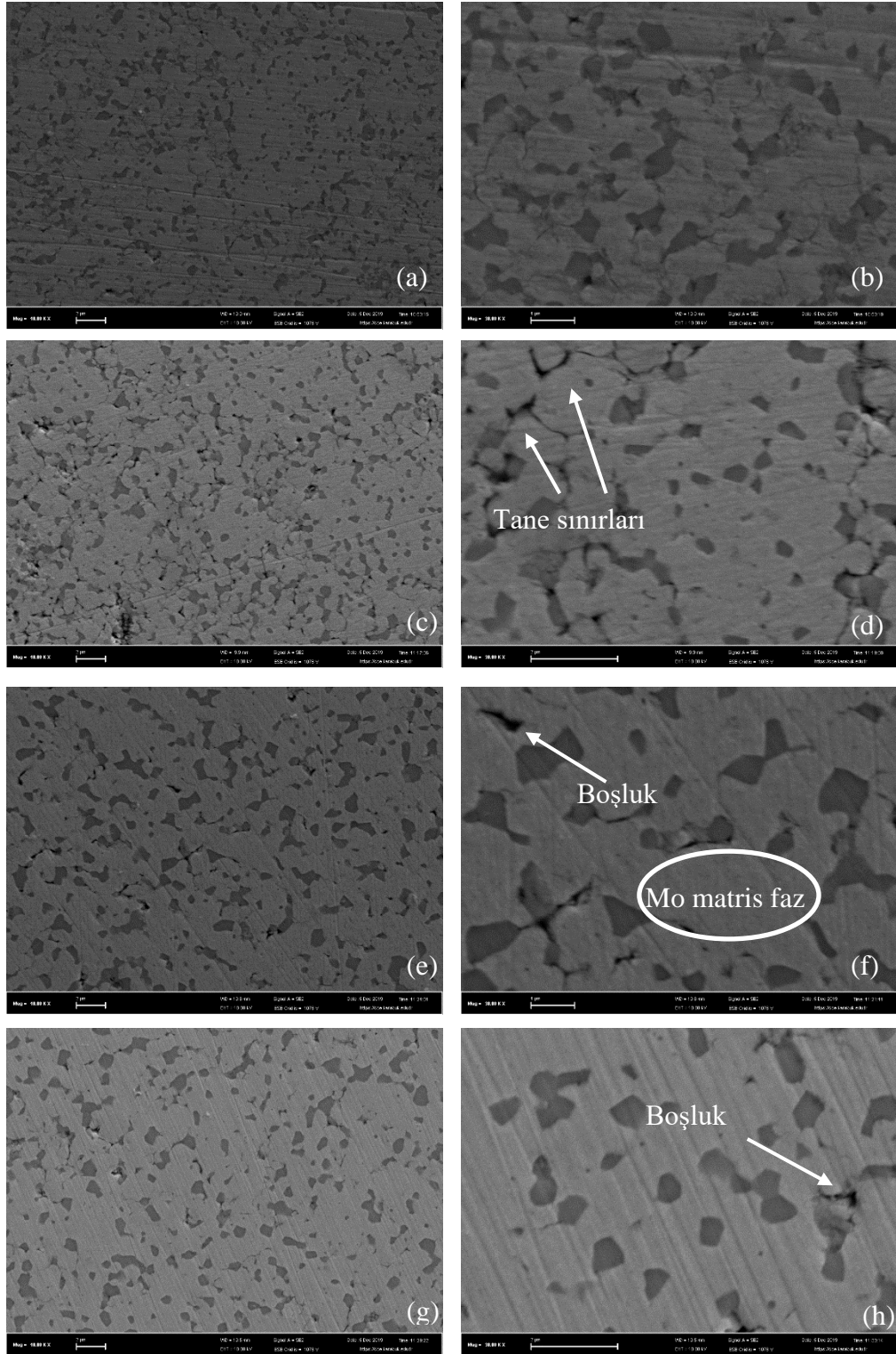
6.1. TZM ALAŞIMLARIN KARAKTERİZASYONU

Deneysel çalışmalar kapsamında farklı miktarlarda Ti ve Zr ilave edilerek üretilen TZM alaşımları sinterlendi. Sinterlenen TZM alaşımların mikroyapısal değişimleri ve alaşım elementlerine göre oluşması muhtemel fazları belirlemek için tarama elektron mikroskobu (SEM) ve enerji yayımlı x-ışını analizi cihazı (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) incelemeleri yapılmıştır. Şekil 6.1’de farklı miktarlarda Ti ilave edilen TZM alaşımlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Çizelge 5.1’de verilen bileşimlerde üretilen TZM alaşımlarının, kimyasal bileşimlerine bağlı olarak meydana gelen mikroyapısal değişimler incelenmiştir. Şekil 6.1’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, MA ile üretilen malzemelerin mikroyapılarında görülmesi muhtemel açık ve kapalı boşluklar olduğu görülmektedir. Bu boşlukların oluşma sebebinin toz boyut dağılımına, ön şekillendirme şartlarına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (ASM, 1992). Toz parçacıklar arasında oluşan açık boşluklar, matris fazı Mo ile (açık gri renkte), tane sınırlarında ise alaşım elementine bağlı olarak oluşan diğer faz veya oksitler görülmektedir. Fan vd., Mo elementel tozuna farklı miktarlarda Ti ve Zr ilave ederek ürettikleri TZM alaşımlarının mikroyapısal incelemelerinde, Ti ilavesi ile yapıda Mo-Ti katı çökeltisi MoTiO fazı, Zr ilavesi ile yapıda Zr-oksitlerin oluştuğunu bildirmektedirler (Fan vd, 2009). TZM alaşımına ilave edilen Ti miktarı arttıkça, mikroyapıda (%0,40 Ti ve %0,45, 0,50 ve 0,55 Ti TZM alaşımlarında) koyu gri fazların boyutlarının arttığı net bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca yüksek büyütmelerde elde edilen SEM görüntülerinde, tane sınırlarında (özellikle farklı fazların oluştuğu bölgelerde) boşluklar görülmektedir. Buna karşılık Ti miktarının artması ile mikroyapıda boşluk oluşumunun azalma eğiliminde olduğu görülebilmektedir.



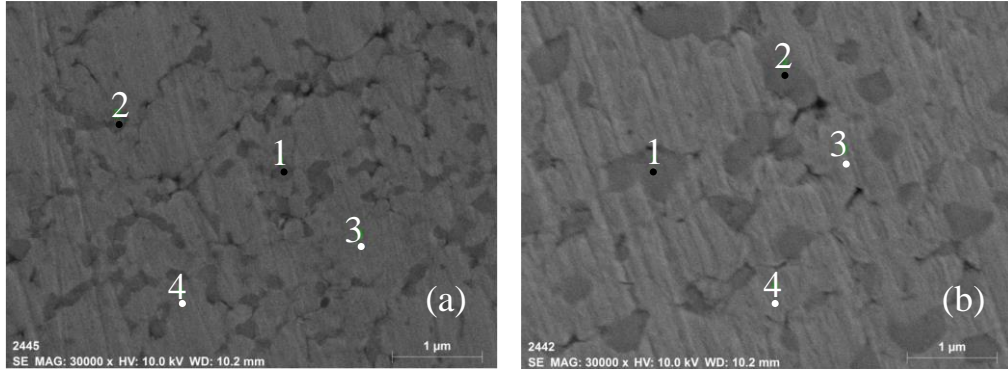
Şekil 6.1. Farklı miktarlarda Ti ilave edilen TZM alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri. % 0,40 T0069 (a, b), % 0,45 Ti (c, d), % 0,50 Ti (e, f), % 0,55 Ti (g, h).

Sharma vd, TZM alaşımlarına üzerine yaptıkları çalışmada, mikroyapıda MoO_2 , ZrO_2 ve TiO_2 intermetaliklerinin oluştuğunu belirlemişlerdir (Sharma vd, 2005). Bu çalışmada üretilen TZM alaşımları mikroyapılarında tane sınırlarında oluşan bu fazlarında benzer oksitlerden oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 6.2’de farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının SEM görüntüleri verilmiştir. TZM alaşımına ilave edilen Zr miktarı sonrasında alınan SEM görüntülerinden yapıda Ti ilave edilen TZM alaşımlarındaki gibi Mo matrisi oluşturan tane sınırlarında farklı ikincil fazların oluştuğu görülmektedir. Ti ilave edilen miktarına bağlı olarak ikincil fazlardaki büyüme, Zr ilavesi ile boyutsal olarak değişim göstermediği net bir Şekilde görülebilmektedir. Bununla birlikte, Zr ilavesine bağlı olarak (0,007 Zr ilavesinden sonra) ikincil fazların az da olsa büyüdüğü anlaşılmaktadır. İlaveten tane sınırlarında boşluk oluşumu ve ikincil fazların (veya oksitlerin) varlığından söz edilebilir. Her iki alaşım elementinin ilave miktarının artması ile ağsı Şekilde tane sınırlarındaki varlığının arttığı ve birbirinden bağımsız fazlar olarak oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.2. Farklı miktarlarda Zr ilave edilen TZM alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri. % 0,06 Zr (a, b), % 0,07 Zr (c, d), % 0,08 Zr (e, f), % 0,09 Zr (g, h).

TZM alaşımlarına Ti ve Zr ilavesinin tane sınırlarındaki fazları tanımlamak için EDS incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3’de %0,40 ve 0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımlarının EDS analizi sonuçları verilmiştir.

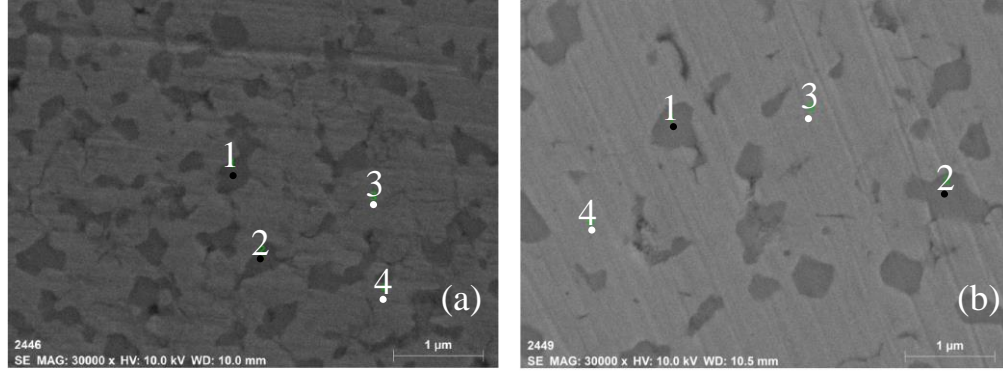


Alaşım	Konum	Mo	Ti	Zr	O
%0,40 Ti	1	83,52	-	0,82	15,66
	2	81,64	-	0,64	17,72
	3	92,10	0,53	1,20	6,17
	4	83,15	0,48	0,35	16,03
%0,55 Ti	1	64,98	0,87	0,33	33,82
	2	67,09	0,99	0,29	31,63
	3	94,45	-	0,47	5,08
	4	94,98	0,07	0,36	4,59

Şekil 6.3. % 0,40 (a) ve 0,55 Ti (b) ilave edilen TZM alaşımlarının SEM ve EDS sonuçları.

TZM alaşımına ilave edilen Ti miktarına bağlı olarak tane sınırlarında oluşan ve Ti miktarının artmasıyla boyutları artan fazlardan elde edilen EDS olum sonuçları incelendiğinde, %0,40 Ti TZM alaşımında koyu gri renkli bölgelerde (1 ve 2 noktalarda) Mo-O bileşiğinin yüksek olduğu, açık gri renkli bölgelerde (3 ve 4 noktalarda) ise, Ti ilavesi ile Mo-Ti-Zr-O oksit bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. %0,55 Ti TZM alaşımında koyu gri renkli bölgelerde (1 ve 2 noktalarda) Mo-Ti-Zr-O bileşiminin yüksek olduğu, açık gri renkli bölgelerde (3 ve 4 noktalarda) ise Ti ilavesi ile Mo-O oksit bileşiğinin olduğu belirlenmiştir.

Şekil 6.4'te %0,06 ve 0,09 Zr ilave edilen TZM alaşımlarının EDS analizi sonuçları verilmiştir.

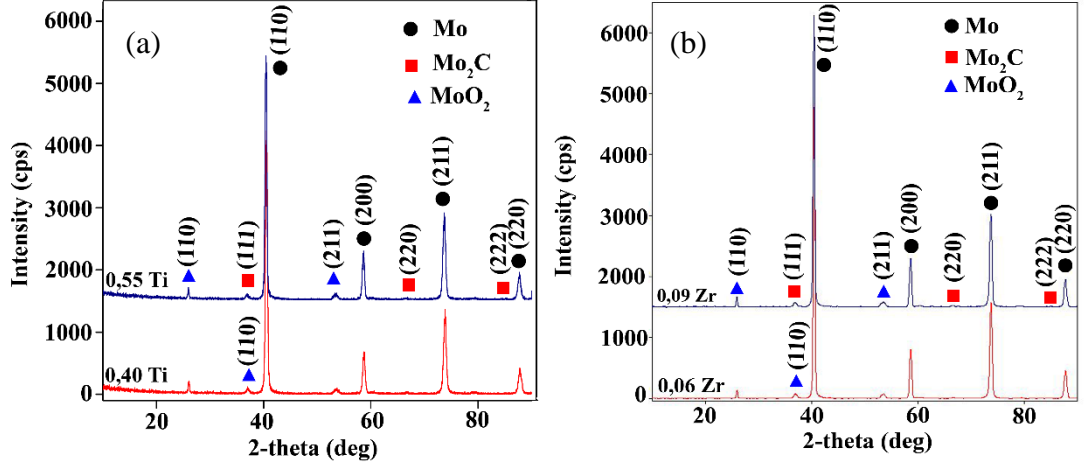


Alaşım	Konum	Mo	Ti	Zr	O
%0,06 Zr	1	68,21	1,27	-	30,52
	2	66,85	0,53	0,05	32,57
	3	95,14	0,33	0,89	3,64
	4	95,86	-	0,25	3,89
%0,09 Zr	1	70,35	0,33	0,33	28,99
	2	72,05	1,24	0,34	26,37
	3	95,15	-	0,69	4,16
	4	96,47	0,62	0,89	2,01

Şekil 6.4. % 0,06 (a) ve 0,09 (b) Zr ilave edilen TZM alaşımlarının EDS analizi sonuçları.

TZM alaşımına ilave edilen Zr miktarına bağlı olarak tane sınırlarında oluşan oluşan fazların tanımlanması için yapılan EDS sonuçları incelendiğinde, %0,06 Zr TZM alaşımında koyu gri renkli bölgelerde (1 ve 2 noktalarda) Mo-O bileşiğinin olduğu, açık gri renkli bölgelerde (3 ve 4 noktalarda) ise Zr ilavesi ile Mo-Zr-O oksit bileşiğinin olduğu belirlenmiştir. %0,09 Zr TZM alaşımında koyu gri renkli bölgelerde (1 ve 2 noktalarda) Mo-O bileşiminin yüksek olduğu, açık gri renkli bölgelerde (3 ve 4 noktalarda) ise Ti ilavesi ile Mo-Zr-O oksit bileşiğinin olduğu belirlenmiştir. Tane sınırlarında oksit içeriğinin fazla olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 6.5'te farklı miktarlarda Ti (a) ve Zr (b) ilave edilen TZM alaşımlarının XRD sonuçları verilmiştir. XRD analiz sonuçlarında farklı miktarlarda Ti ve Zr ilave edilen TZM alaşımlarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRD sonuçlarında, Mo pikleri 2θ açısı; 40, 55-60, 75-80 85-90°'lerde görülmektedir. Ayrıca elementel ilave edilen C'dan dolayı yapıda

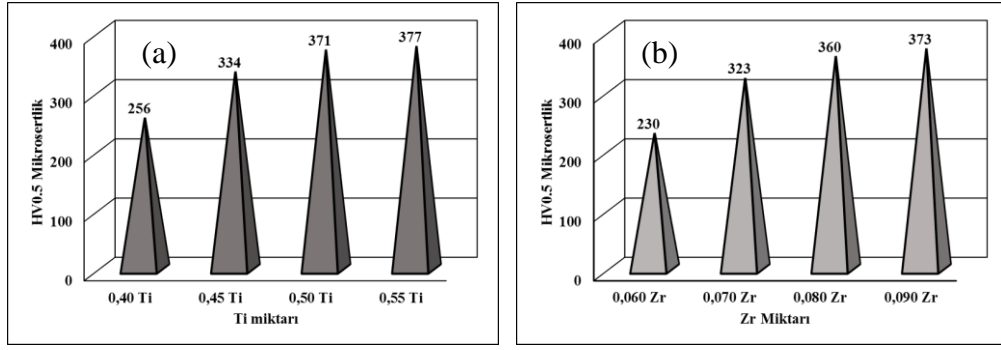
Mo₂C pikleri 2θ açısı; 35-40°'ler arasında ve oksitlenmeye bağlı olarak Mo₂O pikleri 2θ açısı; 25-30, 35-40 ve 55-60°'de oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 6.5. Farklı miktarlarda Ti (a) ve Zr (b) ilave edilen TZM alaşımlarının XRD sonuçları.

6.2. TZM ALAŞIMLARIN SERTLİK SONUÇLARININ İNCELENMESİ

Farklı miktarlarda Ti ve Zr ilave edilerek üretilen TZM alaşımlarının mikro sertlik sonuçları Şekil 6.6'de verilmiştir. Ti ve Zr miktarına bağlı olarak mikro sertlik değerleri her numuneden 5 ölçüm yaparak ortalamaları üzerinden elde edilmiştir. Şekil 6. a'da Ti miktarına bağlı TZM alaşımlarının mikro sertlik değerleri, Şekil 6. b'de Zr miktarına bağlı TZM alaşımlarının mikro sertlik değerleri verilmiştir. TZM alaşımına ilave edilen Ti miktarına bağlı olarak mikro sertliklerin artışı belirlenmiştir. %0,40 Ti alaşımında 256 HV, %0,45 Ti alaşımında 334 HV, %0,50 Ti alaşımında 371 HV ve %0,55 Ti alaşımında 377 HV sertlik değeri elde edilmiştir. TZM alaşımındaki Ti ilavesi ile mikrosertlik değerinde yaklaşık %47 lik bir artış olmaktadır. Bununla birlikte, TZM alaşımına ilave edilen Zr miktarına bağlı olarak mikro sertlikte artış olduğu belirlenmiştir. %0,06 Zr alaşımında 230 HV, %0,070 Zr alaşımında 323 HV, %0,080 Zr alaşımında 360 HV ve %0,09 Zr alaşımında 373 HV sertlik elde edilmiştir. TZM alaşımına çok düşük miktarda ilave edilen Zr ilavesi ile mikrosertlik değerinde yaklaşık %62 lik büyük bir artış elde edilmiştir.



Şekil 6.6. Farklı miktarlarda Ti (a) ve Zr (b) ilave edilerek üretilen TZM alaşımlarının mikro sertlik değişimleri.

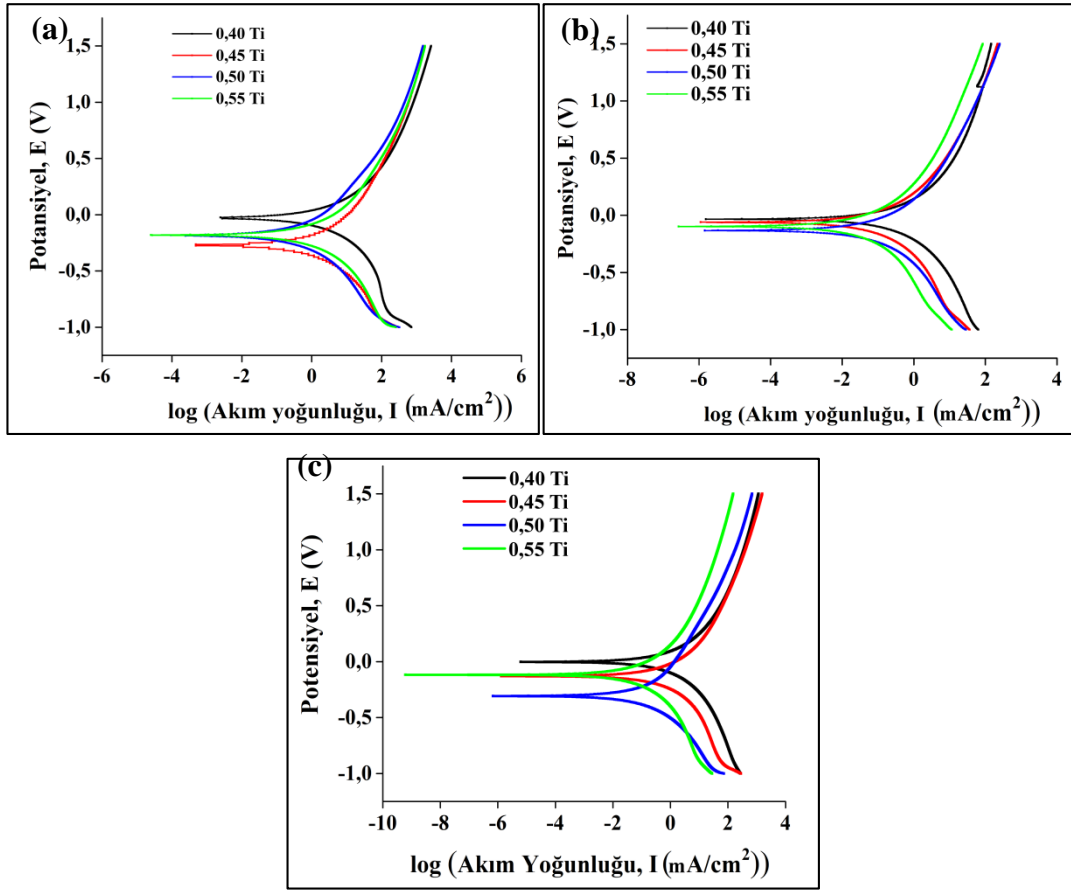
Ti ilave edilen TZM alaşımları ile Zr ilave edilen alaşımların mikro sertlik sonuçları karşılaştırıldığında, elde edilen mikro sertlik sonuçlarının birbirine benzer şekilde lineer bir artışa sebep olduğu anlaşılmaktadır. Daha önceki çalışmalarda zirkonyumun yapıda oluşan karbürleri ile yüksek sıcaklıklarda uygulanan sinterleme işlemi sonucunda tane büyümesini önlediği ve sertliği arttırdığı belirtilmiştir (Bakunov, 1994). Fan vd., Mo elementel tozuna farklı miktarlarda Ti ve Zr ilavesinin çekme mukavemeti arasındaki ilişkiyi incelemişler ve maksimum çekme mukavemetine %0,8 Ti ile %0,12 Zr ilave edilen alaşımlardan elde etmişlerdir. Bu artışın sebebini tane sınırlarında alaşım elementine bağlı olarak oluşan oksit içerikli intermetaliklerin oluştuğunu not etmişlerdir (Fan vd, 2009).

6.3. TZM ALAŞIMLARIN KOROZYON TEST SONUÇLARI

MA ile üretilen TZM alaşımlarına elektrokimyasal korozyon test cihazı ile test edilmiştir. Çalışmada kullanılan elektrokimyasal korozyon cihazı Şekil 5.6. (a)'da, korozyon hücresi ve elektrotları ile Şekil 5.6. (b)'de verilmiştir. Farklı miktarlarda Ti ve Zr bileşimine sahip TZM alaşımları, üç farklı pH değerine sahip solüsyonda (asidik, nötr ve bazik ortamlarda) elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır. Farklı bileşimlerde Ti ve Zr ilaveli TZM alaşımlarının korozyon testi sonrasında empedans ve tafel eğrileri elde edilmiştir.

6.3.1. Tafel Polarizasyon Yontemi (TP) Sonuçları

Farklı miktarlarda Ti ve Zr içeren TZM alaşımları, üç farklı pH değerine sahip solüsyon ortamında açık devre potansiyeline (OCP) ulaşılan kadar 60 dakika bekletilmiştir. Tafel polarizasyon ölçümleri, -1V ve +1.5V potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda elde edilen farklı miktarlarda Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarına ait Tafel eğrileri Şekil 6.7’de, bu eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), akım yoğunluğu (I_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve korozyon hızı değerleri ise Çizelge 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.7. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı miktarlarda Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrileri; (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.

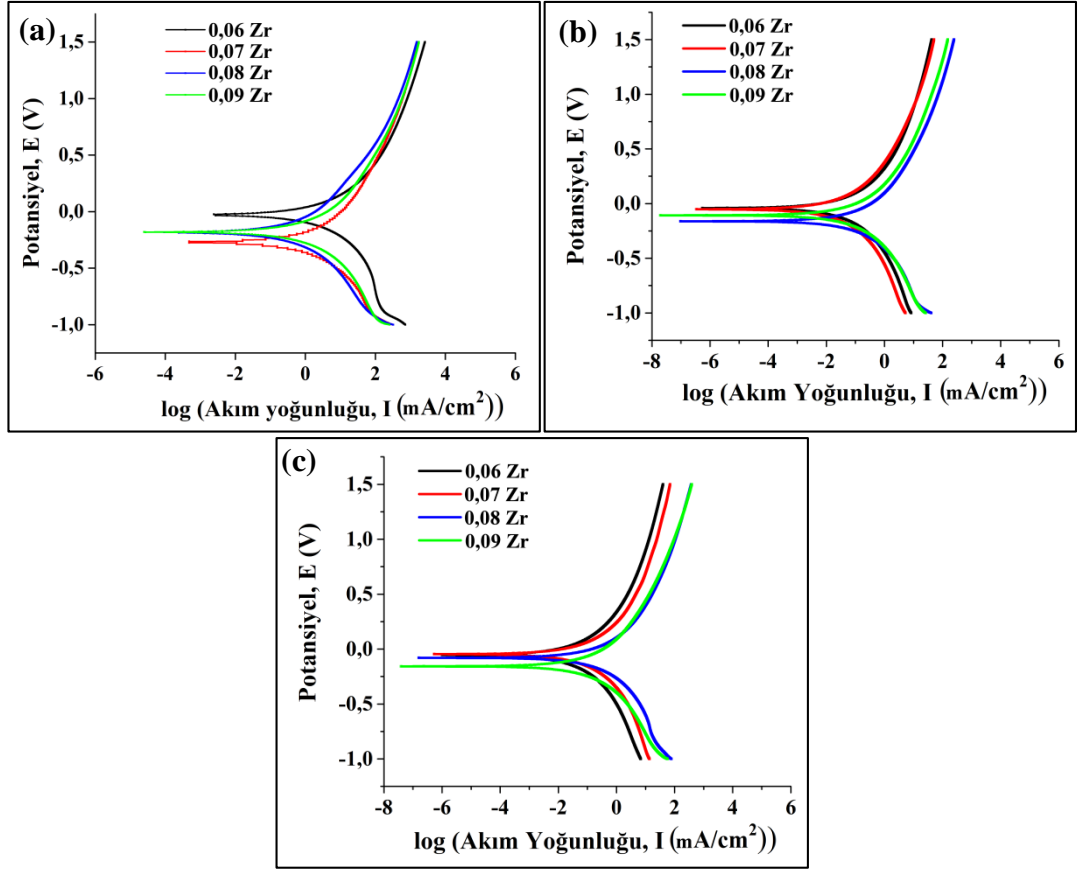
Çizelge 6.1. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E_{kor} (V)	I_{kor} (mA/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)	Korozyon Oranı mm/yıl	
pH 4	0, 40 Ti	-0.0200	4,36	0,449	0,528	0,03660
	0, 45 Ti	-0.0383	3,93	0,571	0,759	0,03298
	0, 50 Ti	-0.1487	3,21	0,587	0,542	0,02706
	0,55 Ti	-0.0993	2,87	0,687	0,823	0,02426
pH 7	0, 40 Ti	-0.1465	3,86	0,209	0,163	0,03239
	0, 45 Ti	-0.2632	2,75	0,138	0,180	0,0231
	0, 50 Ti	-0.1815	2,27	0,188	0,201	0,01916
	0,55 Ti	-0.1739	1,91	0,099	0,133	0,01616
pH 10	0, 40 Ti	0.0059	5,006	0,279	0,335	0,04204
	0, 45 Ti	-0.1216	4,63	0,301	0,358	0,03887
	0, 50 Ti	-0.3140	4,12	0,697	0,490	0,03468
	0,55 Ti	-0.1163	3,78	0,630	0,673	0,03198

Şekil 6.7’de verilen farklı miktarlarda Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının farklı solüsyonlar içerisinde elde edilen Tafel eğrileri incelendiğinde, eğrilerin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Bütün pH ortamlarındaki elde edilen tafel eğrilerinde en yüksek E_{kor} değeri ve en yüksek akım yoğunluğu (I_{kor}) değeri %0,40 Ti içeren TZM alaşımlarında görülmektedir. Korozyon biliminde, düşük korozyon akımı ve yüksek korozyon potansiyeli, düşük korozyon hızı ve yüksek korozyon direnci şeklinde açıklanmaktadır (He vd, 2019). Elde edilen tafel eğrisi sonuçlarında bütün korozyon ortamında Ti miktarının artmasıyla potansiyelin katodik bölgeye kaydığı görülmektedir. Potansiyelin katodik bölgeye kaymasıyla korozyon yüzeyinin pasifleşme eğiliminin azaldığı anlaşılmaktadır. Ancak elde edilen I_{kor} değerleri incelendiğinde, %0,40 Ti içeren alaşımın korozyon direncinin daha düşük olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğunun düşük olması korozyon direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.1’de verilen korozyon parametrelerinde net bir şekilde görülmektedir. Çizelge 6.1’de tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri incelendiğinde, en düşük korozyon oranı pH7 (nötr) korozyon ortamında %0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımında 0,01616 mm/yıl, en yüksek korozyon oranı pH10 (bazik) korozyon ortamında %0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımında 0,03198 mm/yıl olarak ölçülmüştür. En yüksek korozyon oranı bütün pH ortamlarında %0,40 Ti ilave edilen TZM alaşımlarında, en düşük korozyon oranı ise %0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımlarında elde edilmiştir. Mo ve Ti atomlarının boyutsal ve kristal yapı benzerliği nedeniyle Ti-Mo katı çözeltilisi oluşturabildiği ve bu katı çözeltilinin

oksidasyona hassas olduğu daha önce yapılan bir çalışmada belirtilmiştir (Fan vd,2009). Mo ve alaşımlarının korozyon direncinin iyi olduğu, bu korozyon direncinin ise alaşımın yüzeyinde oluşan Mo_2O tabakasından kaynaklandığı bilinmektedir (Lu vd, 1989). TZM alaşımlarında Ti-Mo katı çözeltilisinin oluşması, bununla birlikte alaşım içerisinde Ti miktarının az olması, Ti'ca zengin bölgelerinin azaldığı anlamına gelmektedir. Şekil 6.1'de verilen SEM görüntüleri ve Şekil 6. 3'te verilen EDS sonuçlarından net olarak anlaşılmaktadır. Bu durum, alaşımın korozyon yüzeydeki pasif film tabakasının (Mo_2O) sürekliliğinin bozulmadığını göstermektedir. Ancak alaşımın yapısında oluşan Mo_2C parçacıkları korozyon direncinin azalmasına neden olmaktadır. TZM alaşımlarında mukavemet, yapıda oluşan karbür çökeltileri (TiC, ZrC gibi) ile sağlanmaktadır (Sıralı vd,2020). Alaşım içerisinde artan Ti miktarı TiC miktarını artırırken, Mo_2C miktarının azalmasına neden olur. Şekil 6.5'te verilen XRD sonuçlarında özellikle (38 2-theta derece) kırınım açısında elde edilen Mo_2C pik şiddetinde net olarak görülmektedir. Azalan Mo_2C parçacıkları ile koruyucu pasif film tabakasının daha az bölgelerde bozulduğu düşünülmektedir. Mo_2C bu azalma pasif film tabakasının daha az bölünmesi, korozyon direncinin azalmasının diğer bir nedenidir. Yüzeyde oluşan pasif film tabakasının sürekliliğinin bozulduğu bölgelerde (ikincil faz partikülleri çevresinde) başlar ve tane sınırları boyunca korozyon reaksiyonları devam eder (Ping vd, 2017). Bu reaksiyonlar, bölgenin çukurcuklaşmasına ve daha fazla çözünmesine neden olmaktadır. Farklı pH ortamlarında potansiyel değişimi benzer olmasına rağmen, akım yoğunluklarındaki değişiklikler daha net görülmektedir. En düşük akım yoğunluğunun pH7 (nötr) korozyon ortamında, en yüksek akım yoğunluğunun ise pH10 (bazik) korozyon ortamında olduğu anlaşılmaktadır. Bazik korozyon ortamında hem OH^- hemde Cl konsantrasyonu korozyon oranının artmasına yüzeyin çukurlaşmasına neden olmaktadır. Yüzeyde çukurcuk korozyonuyla birlikte taneler arası korozyona da neden olmaktadır.

Farklı miktarlarda Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarına ait Tafel eğrileri Şekil 6.8'de bu eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), akım yoğunluğu (I_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve korozyon hızı değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.8. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrileri; (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.

Çizelge 6.2. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının elde edilen Tafel eğrilerinden korozyon parametreleri.

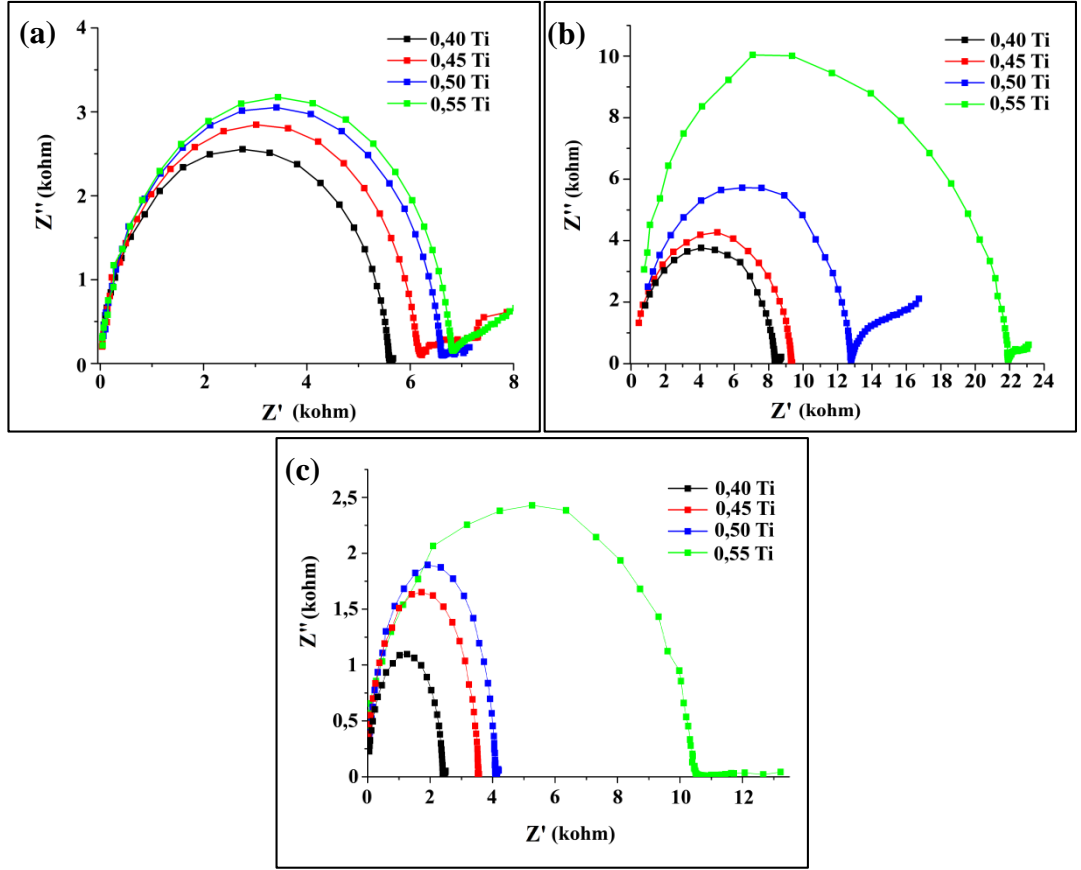
Elektrot		E_{kor} (V)	I_{kor} (mA/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)	Korozyon Oranı mm/yıl
pH 4	0, 06 Zr	-0,0200	4,36	0,449	0,528	0,0366
	0, 07 Zr	-0,0454	3,49	0,628	0,680	0,02938
	0, 08 Zr	-0,0813	2,77	0,323	0,325	0,02336
	0, 09 Zr	-0,1483	2,41	0,356	0,393	0,0206
pH 7	0, 06 Zr	-0,0632	3,77	0,903	0,904	0,0316
	0, 07 Zr	-0,0467	3,27	0,869	1,039	0,02753
	0, 08 Zr	-0,1663	2,58	0,429	0,392	0,02175
	0, 09 Zr	-0,0957	2,34	0,392	0,456	0,02001
pH 10	0, 06 Zr	-0,0156	5,04	0,140	0,194	0,04231
	0, 07 Zr	-0,2020	4,37	1,907	1,543	0,03676
	0, 08 Zr	-0,1585	3,52	0,075	0,279	0,03013
	0, 09 Zr	-0,1930	3,25	0,180	0,193	0,02776

Şekil 6.8’de verilen farklı miktarlarda Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının farklı pH ortamlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon tafel eğrileri incelendiğinde, potansiyelin katodik bölgeye kaydığı anlaşılmaktadır. pH4 (asidik) ve pH7 (nötr) solüsyonlarda bütün alaşımlarda potansiyel farkın çok olmadığı görülmektedir. Ancak pH10 (bazik) solüsyondaki testlerde elde edilen potansiyel farkında belirgin değişikliklerin olduğu net bir şekilde anlaşılmaktadır. Benzer şekilde akım yoğunlukları incelendiğinde, asidik ve nötr solüsyonda ciddi bir değişimin olmadığı görülürken bazik solüsyonda ciddi bir değişimin olduğu görülmektedir. En düşük akım yoğunluğunun pH7 (nötr) solüsyonda olduğu, daha sonra sırasıyla asidik ve bazik solüsyonlarda elde edilmiştir. Alaşımın yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının bazik ortamda daha hassas olması, bazik solüsyonda korozyon direncini azaltmaktadır. Bazik solüsyon için hem OH^- , hem de Cl^- varlığı daha yüksek korozyon oranına ve yüzeyde çukurlaşmaya neden olmaktadır (Ping vd, 2017). Potansiyodinamik polarizasyon tafel eğrilerinde bütün solüsyon ortamlarında alaşım içerisinde artan Zr miktarıyla korozyon direncinin arttığı anlaşılmaktadır. Çizelge 6.2’de verilen korozyon parametreleri incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğunun pH10 (bazik) ortamda $5,04 \text{ mA/cm}^2$ olarak 0,06 Zr ilave edilen TZM alaşımında elde edildiği anlaşılmaktadır. Benzer şekilde en yüksek korozyon oranı $0,04231 \text{ mm/yıl}$ olarak aynı alaşımda elde edilirken, en düşük korozyon oranı ve akım yoğunluğu sırasıyla $0,02001 \text{ mm/yıl}$ ve $2,34 \text{ mA/cm}^2$ olarak 0,09 Zr ilave edilen TZM alaşımında pH7 (nötr) ortamında elde edilmiştir. Ayrıca artan Zr miktarıyla akım yoğunluklarındaki değişimler korozyon direncinin bir göstergesidir. Akım yoğunluğu düşük olan malzemenin korozyon direncinin yüksek olması beklenmektedir. Korozyon yüzeyinde oluşan pasif film tabakasının, dielektrik (yalıtkan) bir malzeme gibi davranması ile üzerinden geçen iyon miktarını da azaltmaktadır. Bu durum ise, akım yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Korozyon biliminde, metallerin korozyon direnci safsızlıkları ile doğru orantılıdır. Safsızlığı yüksek olan metallerde korozyon direncide yüksek olması beklenmektedir. Buna karşılık alaşımlarda safsızlığın yüksek olmaması korozyon yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının sürekliliğinin bozulmamasını sağlamaktadır. Yapıda oluşan ikinci faz parçacıklar, ana alaşım elementinin yüzey pasifizasyon tabakasının bozulmasına ve bu bölgede korozyon reaksiyonunun tekrar başlamasına neden olmaktadır (Dobrz vd, 2005). Korozyon reaksiyonunun tekrar başladığı bölgedeki çukurlaşmanın iç kısmındaki dar bir

alan, anot ve oluşan çukurcuğun etrafındaki geniş bir alan ise, katot olarak davranmaktadır. Bu durum, matrisin daha hızlı çözünmesine neden olur (Ping vd, 2017). TZM alaşımlarında Ti, Zr ve C ana alaşım elementi olarak kullanılmaktadır (Zhang vd, 2017). TZM alaşımlarında Mo içerisine Ti ve Zr, katı ergiyik mukavemetlendirmesi ve ikinci faz mukavemetlendirmesi mekanizmalarından faydalanmak için ilave edilmektedir (Majumdar vd, 2009). Mo alaşımı içerisine %0,1'den fazla Zr ilavesi katı çözelti sınırını aştığı için yapıda ZrO olarak çökelmektedir. Alaşıma %0,1'den daha az miktarlarda ilave edilen Zr, ana alaşım elementi olan Mo içerisine difüze olarak Mo-Zr katı çözelti oluşturmaktadır (Fan vd, 2009). Alaşım içerisinde artan Zr miktarı, oksidasyon eğilimini artırarak, yüzeydeki oksidasyon oluşumunu desteklemektedir.

6.3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi Sonuçları

Farklı bileşimlerde Ti ve Zr ilaveli TZM alaşımların EIS ölçümleri Bölüm 5.8'de deneysel çalışmada kullanılan analiz değerleri ve IVIUMSOFT yazılımında empedans ölçümünde kullanılan eşdeğer devre şeması ise Şekil 5.7'de verilmiştir. Farklı bileşimlerde Ti ve Zr ilaveli TZM alaşımlarının empedans ölçümleri, üç farklı pH değerine sahip solüsyon içerisinde 60 dakika süren açık devre potansiyeli ölçümünden sonra yapılmıştır. Bu ölçümlerden sonra elde edilen farklı bileşimlerde Ti ilaveli TZM alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri, Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.9. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Ti içerikli sahip TZM alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Nyquist eğrileri); (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.

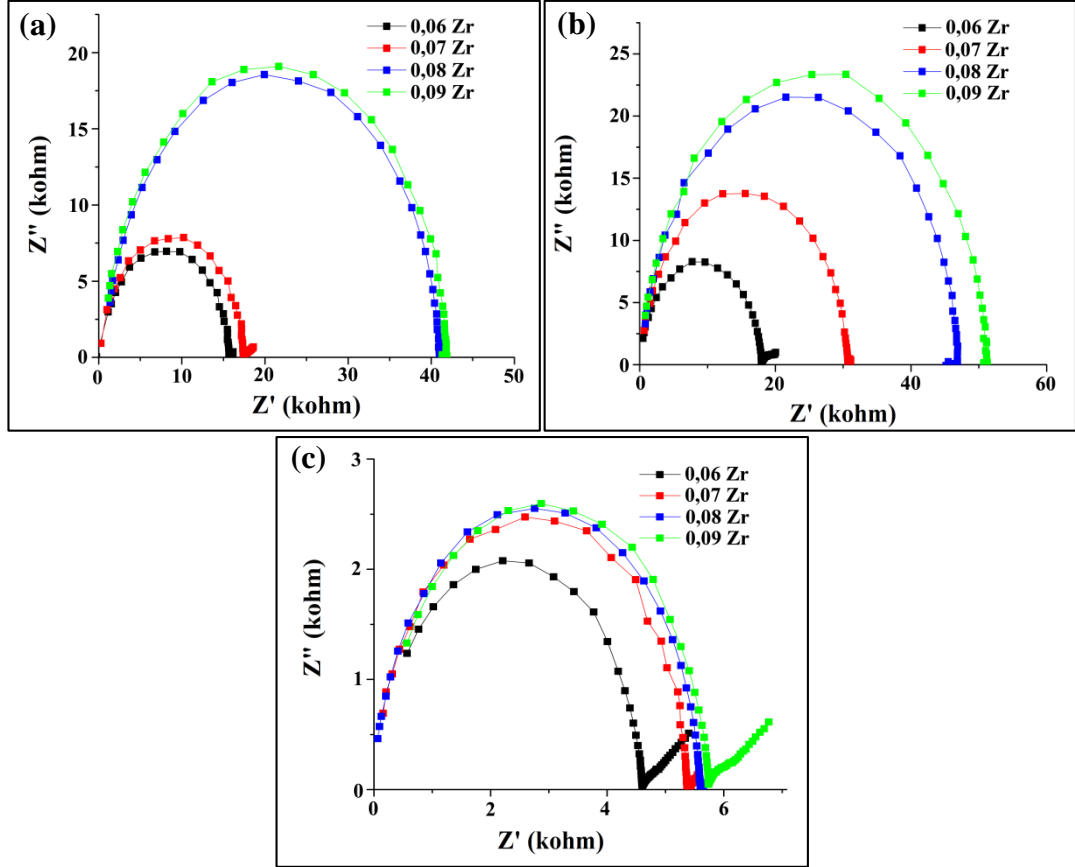
Şekil 6.9’ da verilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) incelendiğinde, en yüksek yarım daire çapının nötr (pH7) korozyon ortamında elde edildiği görülmektedir. Bunun yanı sıra en bazik korozyon ortamında ise, en düşük yarım daire çapına sahip olduğu görülmektedir. EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerinde kapanan yayın altındaki kalan alanın büyüklüğü malzemenin korozyon direnciyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 6.7’de verilen tafel eğrileriyle birbirini desteklemektedir. Bununla birlikte, bütün pH ortamlarında alaşım içerisindeki Ti miktarının artması Nyquist eğrilerinin çapını arttırmıştır. Kapasitif döngü çaplarının artması yüzeydeki pasif film tabakasının üstün koruyucu özelliğini göstermektedir (Liu vd, 2019). Alaşımların fiziksel ve kimyasal davranışlarındaki farkı ölçmek için EIS spektrumları, Şekil 5.7’de verilen devre ile simüle edilmiştir. Ölçümlerden elde edilen Nyquist eğrilerine en uygun elektrik devre parametreleri, Çizelge 6.3’te verilmiştir.

Çizelge 6.3. Farklı miktarda Ti ilave edilen alaşımların eşdeğer devre empedans parametreleri.

Elektrot		R1	R2 (ohm)	C1 (Farad)	N1	R3 (ohm)	C2 (Farad)	N2
pH 4	0,40 Ti	$1,51 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^5$	$5,21 \times 10^{-6}$	$9,53 \times 10^2$	$7,82 \times 10^4$	$1,05 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^2$
	0,45 Ti	$1,85 \times 10^{-4}$	$5,64 \times 10^5$	$6,92 \times 10^{-6}$	$9,47 \times 10^2$	$7,21 \times 10^5$	$1,70 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^2$
	0,50 Ti	$1,12 \times 10^{-4}$	$5,96 \times 10^5$	$7,11 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^3$	$3,24 \times 10^6$	$2,79 \times 10^{-7}$	$7,04 \times 10^2$
	0,55 Ti	$1,46 \times 10^{-4}$	$6,17 \times 10^5$	$2,56 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^3$	$6,33 \times 10^6$	$1,77 \times 10^{-7}$	$8,09 \times 10^2$
pH 7	0,40 Ti	$1,82 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^6$	$5,98 \times 10^{-5}$	$9,45 \times 10^2$	$8,13 \times 10^6$	$1,58 \times 10^{-6}$	$9,80 \times 10^2$
	0,45 Ti	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^6$	$6,42 \times 10^{-5}$	$8,30 \times 10^2$	$9,30 \times 10^6$	$1,60 \times 10^{-6}$	$9,41 \times 10^2$
	0,50 Ti	$2,63 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^6$	$6,63 \times 10^{-5}$	$7,47 \times 10^2$	$1,37 \times 10^7$	$7,61 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^3$
	0,55 Ti	$1,94 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^6$	$7,07 \times 10^{-5}$	$7,40 \times 10^2$	$2,25 \times 10^7$	$1,19 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^3$
pH 10	0,40 Ti	$1,18 \times 10^{-4}$	$5,72 \times 10^4$	$1,76 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^3$	$1,08 \times 10^4$	$5,63 \times 10^{-8}$	$7,81 \times 10^2$
	0,45 Ti	$1,45 \times 10^{-4}$	$5,16 \times 10^4$	$1,84 \times 10^{-7}$	$9,74 \times 10^2$	$3,45 \times 10^4$	$6,33 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^3$
	0,50 Ti	$1,63 \times 10^{-4}$	$5,65 \times 10^5$	$1,91 \times 10^{-7}$	$8,25 \times 10^2$	$2,27 \times 10^5$	$3,65 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^3$
	0,55 Ti	$1,97 \times 10^{-4}$	$5,94 \times 10^5$	$1,66 \times 10^{-6}$	$9,33 \times 10^2$	$4,12 \times 10^5$	$1,20 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^3$

Bu devrede R1 referans elektrod ile çalışma elektrodu arasında direnci ifade eder. R2 ve R3 ile, korozyon yüzeyinde oluşan pasif katman boyunca yük aktarımını ve absorbe edilmiş ara maddelerin katılımıyla ilişkilendirilen dış ve iç katmanların dirençlerini ifade etmektedir. Benzer şekilde C1 ve C2 sırasıyla yüzeyde oluşan bu katmanların kapasitanslarını belirlemek için kullanılmaktadır. Verilen devreden elde edilen veriler incelendiğinde artan Ti miktarı ile bütün korozyon ortamlarında direnç değerlerinin arttığı görülmektedir. En yüksek korozyon direnci, 0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımında $2,72 \times 10^6$ ohm olarak elde edilmiştir. Direnç değerlerindeki bu artış, alaşımın korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Bu direncin artması, oluşan koruyucu oksit tabakasının daha az zarar görmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde, korozyon ortamının değişmesi alaşımın korozyon direncinde doğrudan etkilediği EIS sonuçlarından net olarak anlaşılmaktadır. pH 4 olan korozyon ortamında R2 direnci, 0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımı için $6,17 \times 10^5$ ohm olarak elde edilirken, pH 7 olan korozyon ortamında $2,72 \times 10^6$ ohm ve pH 10 olan korozyon ortamında ise $5,94 \times 10^5$ olarak elde edilmiştir. Yine uygun elektrokimyasal empedans parametrelerinde kapasitif değerlerin de benzer şekilde değiştiği görülmektedir. Bütün korozyon ortamlarında en düşük kapasitans değeri 0,40 Ti ilave edilen TZM alaşımında elde edilirken, en yüksek kapasitans değeri ise 0,55 Ti ilave edilen TZM alaşımında elde edilmiştir. Benzer şekilde en yüksek kapasitans değerinin pH 7 nötr korozyon ortamında 0,55 Ti ilave edilen alaşım için $7,07 \times 10^{-5}$ Farad olarak elde edilirken, pH4 asidik korozyon ortamında aynı alaşım için $2,56 \times 10^{-5}$ Farad ve pH 10

bazik ortamında ise aynı alaşım için $1,66 \times 10^{-6}$ Farad olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar polarizasyon tafel eğrileri ile karşılaştırıldığında, birbirini desteklemektedir. Farklı bileşimlerde Zr ilaveli TZM alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10. Farklı solüsyonlar içerisinde farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Nyquist eğrileri); (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.

Şekil 6.10'da verilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Nyquist eğrileri) incelendiğinde, beklenen şekilde yarım daire şeklinde yayların kapandığı görülmektedir. Alaşımın korozyon direnci tafel eğrilerinde elde edilen yüksek potansiyel ve düşük akım yoğunluğu ile belirlenirken, Nyquist eğrilerinde yüksek yarım daire çapı ile belirlenmektedir. Elde edilen sonuçlarda en yüksek yarım daire çapının bütün TZM alaşımlarında Nötr (pH7) korozyon ortamında elde edildiği anlaşılmaktadır. TZM alaşımlarının korozyon davranışlarının belirlenmesinde

kullanılan eşdeğer devreden elde edilen eşdeğer devre parametreleri, Çizelge 6.4'te verilmiştir.

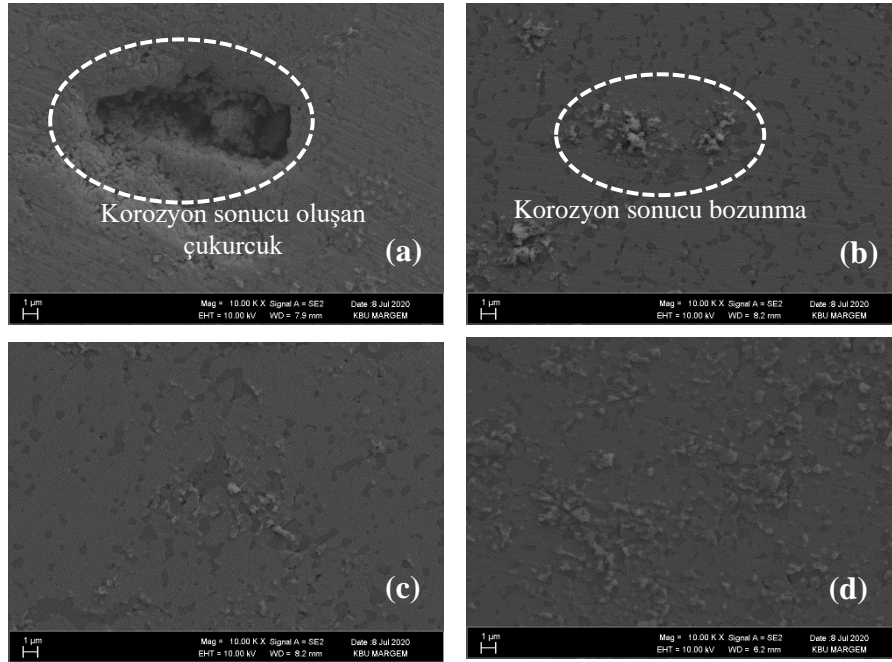
Çizelge 6.4. Farklı miktarda Zr ilave edilen alaşımların eşdeğer devre empedans parametreleri.

Elektrot	R1	R2 (ohm)	Q1 (Farad)	N1	R3 (ohm)	Q2 (Farad)	N2	
pH 4	0,06 Zr	$1,01 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^5$	$1,15 \times 10^{-6}$	$8,24 \times 10^2$	$1,55 \times 10^7$	$9,57 \times 10^{-7}$	$9,64 \times 10^2$
	0,07 Zr	$1,15 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^5$	$1,68 \times 10^{-6}$	$8,54 \times 10^2$	$4,76 \times 10^6$	$1,24 \times 10^{-6}$	$9,22 \times 10^2$
	0,08 Zr	$1,0 \times 10^{-4}$	$7,82 \times 10^5$	$5,21 \times 10^{-6}$	$9,53 \times 10^2$	$5,61 \times 10^6$	$2,05 \times 10^{-6}$	$7,00 \times 10^2$
	0,09 Zr	$1,06 \times 10^{-4}$	$9,02 \times 10^5$	$6,17 \times 10^{-6}$	$9,13 \times 10^2$	$5,33 \times 10^6$	$2,92 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^3$
pH 7	0,06 Zr	$1,12 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^5$	$2,69 \times 10^{-6}$	$8,60 \times 10^2$	$1,85 \times 10^7$	$1,22 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^3$
	0,07 Zr	$1,10 \times 10^{-4}$	$4,62 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^3$	$3,04 \times 10^7$	$2,08 \times 10^{-5}$	$8,31 \times 10^2$
	0,08 Zr	$1,13 \times 10^{-4}$	$6,01 \times 10^5$	$2,10 \times 10^{-5}$	$9,89 \times 10^2$	$4,61 \times 10^7$	$4,28 \times 10^{-5}$	$9,47 \times 10^2$
	0,09 Zr	$1,14 \times 10^{-4}$	$9,51 \times 10^5$	$4,04 \times 10^{-5}$	$9,73 \times 10^2$	$5,02 \times 10^7$	$7,27 \times 10^{-5}$	$9,34 \times 10^2$
pH 10	0,06 Zr	$1,27 \times 10^{-4}$	$4,70 \times 10^4$	$3,26 \times 10^{-7}$	$8,17 \times 10^2$	$4,77 \times 10^6$	$2,65 \times 10^{-7}$	$1,00 \times 10^3$
	0,07 Zr	$1,25 \times 10^{-4}$	$4,88 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^3$	$5,41 \times 10^6$	$5,23 \times 10^{-7}$	$9,17 \times 10^2$
	0,08 Zr	$1,03 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^5$	$4,68 \times 10^{-7}$	$9,23 \times 10^2$	$4,53 \times 10^7$	$6,82 \times 10^{-7}$	$9,89 \times 10^2$
	0,09 Zr	$1,17 \times 10^{-4}$	$6,98 \times 10^5$	$1,26 \times 10^{-6}$	$7,39 \times 10^2$	$6,00 \times 10^6$	$7,12 \times 10^{-7}$	$9,94 \times 10^2$

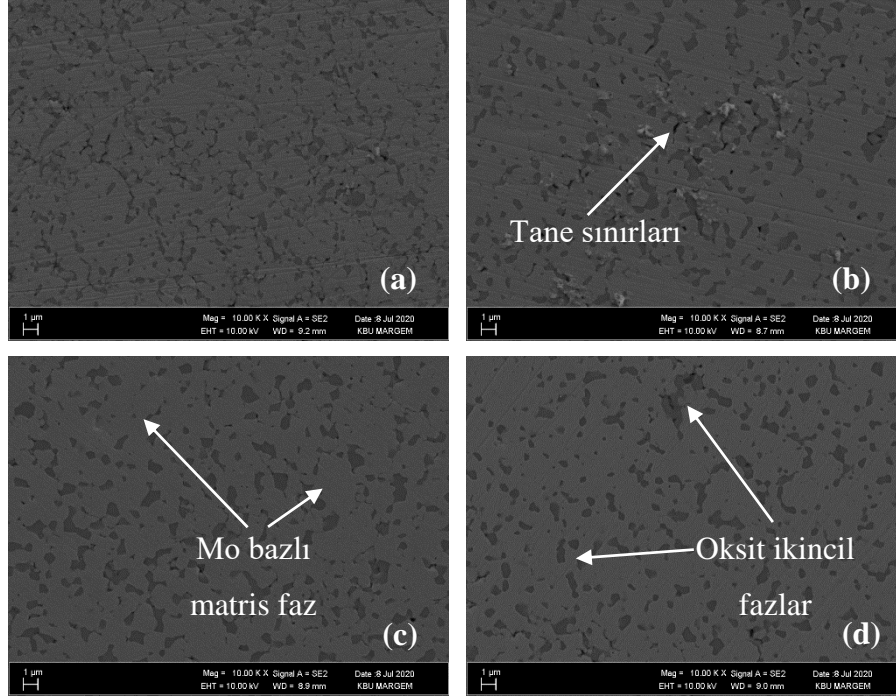
Çizelge 6.4'te verilen eşdeğer devre empedans parametreleri incelendiğinde, çalışma elektrodu ve referans elektrod arasındaki direnç değerlerinin benzer olduğu görülmektedir. Bununla birlikte R2 direncinin (Rpor) oluşan koruyucu oksit tabakası direncinin artan Zr miktarı ile arttığı en yüksek R2 direncinin Nötr (pH7) ortamında 0,09 Zr ilave edilen TZM alaşımında $9,51 \times 10^5$ ohm olarak elde edildiği görülmektedir. Benzer şekilde kapasitans değerinde aynı ortam ve aynı alaşımda $4,04 \times 10^{-7}$ Farad olarak elde edilmiştir. Elde edilen eşdeğer devre sonuçlarında numune yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının hasar gördüğü anlaşılmaktadır. Korozyon sürecinde oluşan bu hasar bölgelerinden akımın çok ince bir tabakadan geçtiği veya doğrudan metalle temas halinde olduğunu göstermektedir. Eşdeğer devrede görülen çift katmanlı kapasitör ve direnç ilk katmanda oluşan hasar bölgesinde oluşan ikinci bir oksit tabakasının ve bu bölgedeki yük aktarım direncinin olduğunu göstermektedir. Oluşan bu hasar bölgesi ise, numunede çukurcuk korozyonunu ve taneler arası korozyonu göstermektedir. Eşdeğer devreye seri bağlı olan RC devresinde ise, aynı alaşım ve aynı korozyon ortamı için (%0,09 Zr ve pH7) kapasitif değerin (Q2) Q1 değerine göre arttığı, direnç değerinin (R3) R2 değerine göre azaldığı görülmektedir. %0,09 Zr ilave edilen alaşımların korozyon direncinin diğer alaşımlara göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

6.4. TZM ALAŞIMLARIN KOROZYON TESTİ SONRASI SEM GÖRÜNTÜLERİ

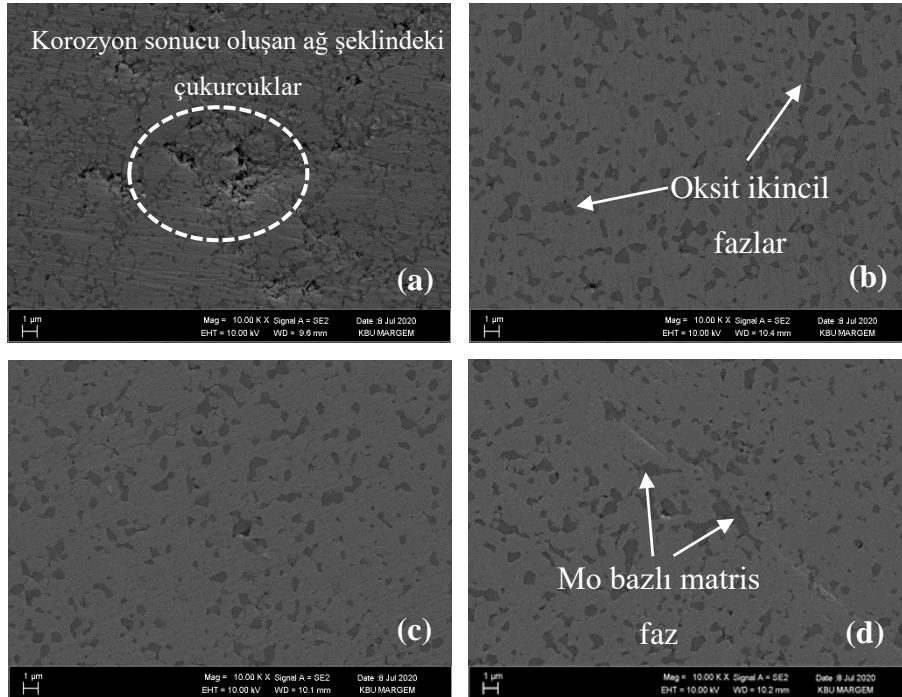
Bu çalışmada, farklı miktarda Ti ve Zr ilave edilen TZM alaşımlarının elektrokimyasal korozyon davranışları farklı pH değerlerine sahip solüsyonlarda incelenmiştir. Korozyon testi sonrasında yüzeyde oluşan hasarların belirlenmesi için SEM incelemeleri yapılmıştır. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.11’de, pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.12’te ve pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.13’de verilmiştir.



Şekil 6.11. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,40 Ti, b) %0,45 Ti, c) % 0,50 Ti, d) %0,55 Ti.

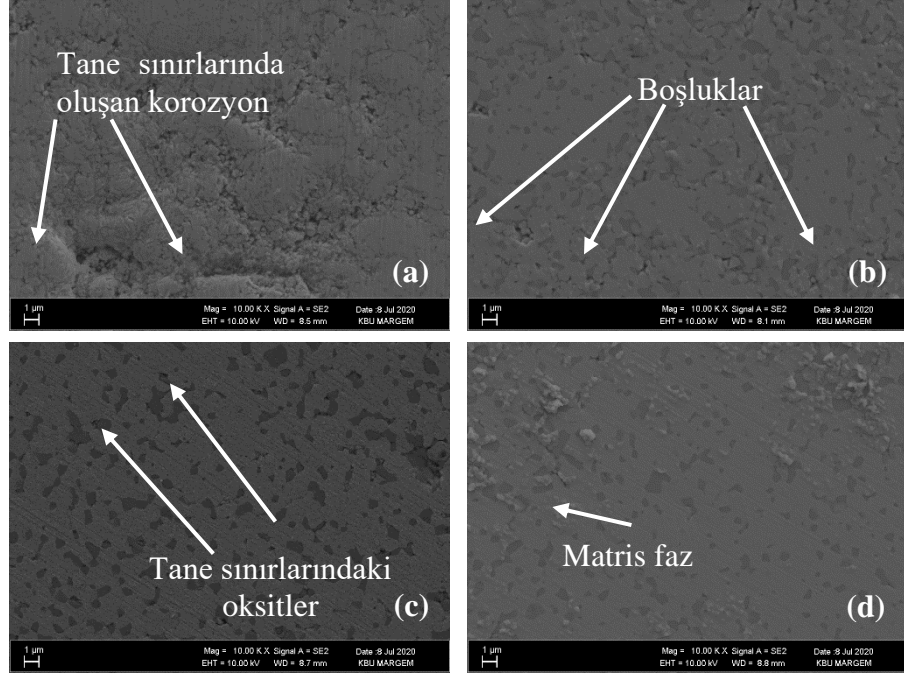


Şekil 6.12. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,40 Ti, b) %0,45 Ti, c) % 0,50 Ti, d) %0,55 Ti.

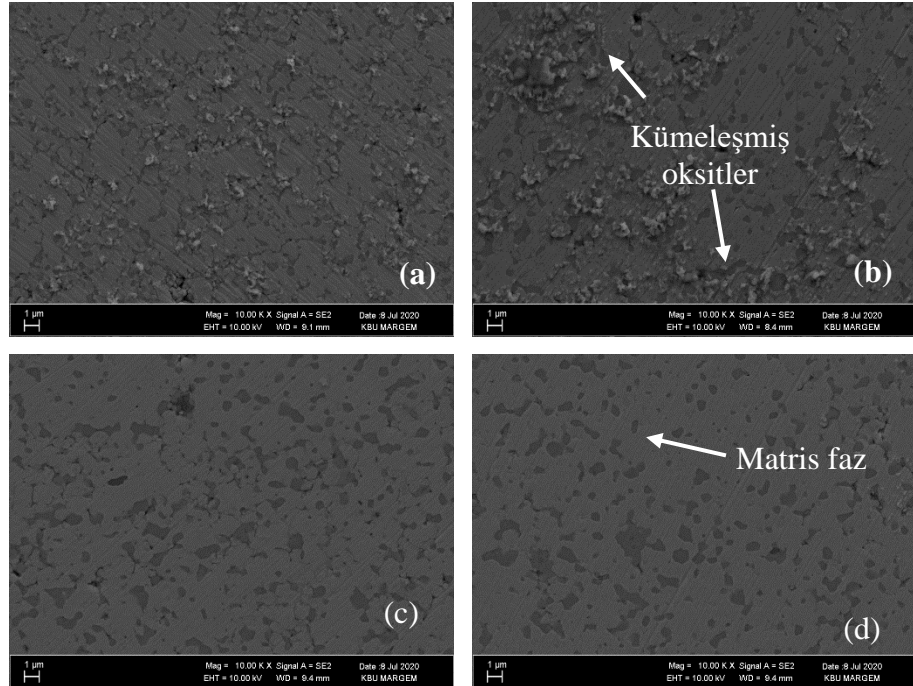


Şekil 6.13. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,40 Ti, b) %0,45 Ti, c) % 0,50 Ti, d) %0,55 Ti.

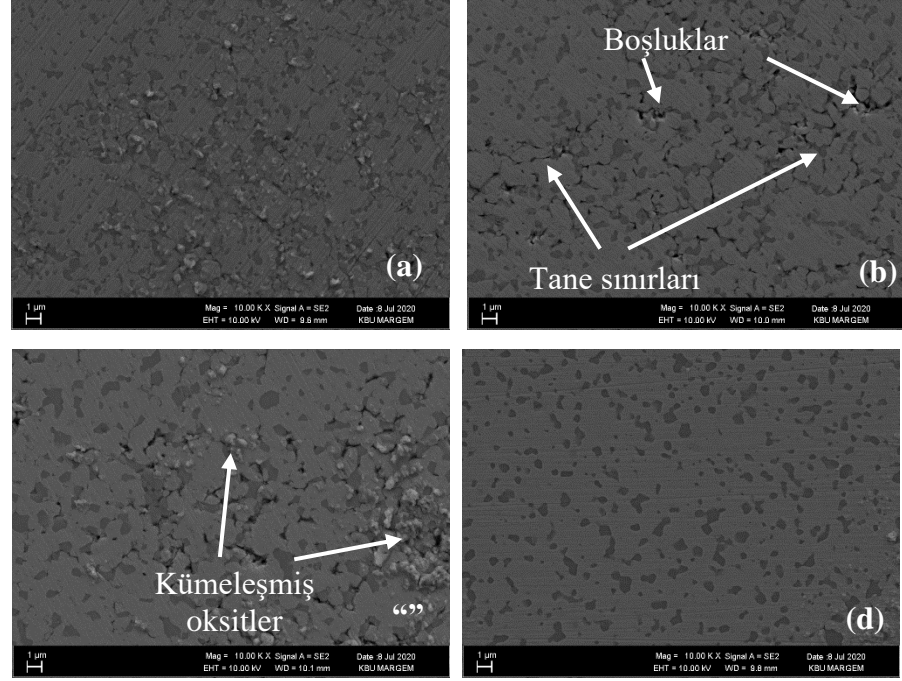
Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.11'de), %0,4 Ti içeren alaşımda çukurcuk korozyonu görülmektedir. Ayrıca %0,45 Ti içeren alaşımda oksit ve matris fazı arasında korozyon solüsyonuna bağlı olarak oluşan bozunmalar dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, %0,50 ve 0,55 Ti içeren alaşımlarda korozyon oluşumuna rastlanmamıştır. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.12'te), farklı miktarlarda Ti içeren alaşımlarda korozyon oluşumuna pek rastlanmamıştır. Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.13'te) %0,40 Ti içeren alaşımda kümeleşmiş ve ağsı şekilli çukurcuk korozyonu görülmektedir. Bununla birlikte %0,45, 0,50 ve 0,55 Ti içeren alaşımlarda korozyon oluşumuna rastlanmamıştır. Ti ilavesi ile TZM alaşımlarının farklı pH değerlerinde korozyon testi sonrasında solüsyonun pH değerine bağlı olarak (SEM görüntülerinde) farklılıklar olduğu belirlenmiştir. pH 4 ve pH 10 solüsyonu altında korozyon testinde özellikle %0,40 Ti ilave edilen TZM alaşımında çukurcuk korozyonu gözlemlenmiştir. Ayrıca pH 4 ve pH 10 solüsyonlarında %0,45 Ti ilave edilen TZM alaşımında tane sınırlarında korozyon solüsyonuna bağlı olarak bozunmalar olduğu görülmektedir. Tane sınırlarını oluşturan ikincil faz ve matris fazı arasındaki bölgelerde solüsyona hassasiyet artmaktadır. Bunun sebebi, iki yüzey arasındaki yüzey enerjisinin fazla olmasıdır. Metal malzemelerin mikro yapılarındaki gözeneklilik korozyon davranışlarına olumsuz etki etmektedir. Toz metalürjisi ile üretilen malzemelerin tamamında gözeneklilik kaçınılmazdır (Şimşek, 2019). Korozyon testi sonrası alınan SEM görüntüleri elde edilen korozyon sonuçlarını desteklemektedir. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.14'te , pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.15'de ve pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.14. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,06 Zr, b) %0,07 Zr, c) %0,08 Zr, d) %0,09 Zr.



Şekil 6.15. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,06 Zr, b) %0,07 Zr, c) %0,08 Zr, d) %0,09 Zr.



Şekil 6.16. Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri. a) %0,06 Zr, b) %0,07 Zr, c) %0,08 Zr, d) %0,09 Zr.

Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4 değerindeki korozyon sonrası elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.14’de) %0,06 Zr içeren alaşımda tane sınırlarında oluşan çukurcuk korozyonu oluşumları dikkat çekmektedir. %0,07 Zr içeren alaşımda ise boşluklar ve boşluk çevrelerindeki korozyon solüsyonuna bağlı olarak meydana gelen bozunmalar dikkat çekmektedir. %0,08 ve 0,09 Zr içeren alaşımda ise korozyon solüsyonu bağlı yapısal bozunmalar görülmemiştir. pH 7 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.15’de), %0,06 ve 0,07 Zr içeren alaşımda oksit fazlar ve matris fazı arasında bozunmalar dikkat çekmektedir. %0,08 ve 0,09 Zr içeren alaşımda korozyon solüsyonu bağlı yapısal bozunmalar görülmemiştir. pH 10 değerindeki korozyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.16’da) ise, %0,06 ve 0,07 Zr içeren alaşımda oksit fazlar ve matris fazı arasında bozunmalar dikkat çekmektedir. %0,08 Zr ilavesi ile korozyon davranışının az da olsa iyileştiği görülmektedir. Buna karşın 0,09 Zr içeren alaşımda korozyon solüsyonu bağlı matris fazı ve oksit fazların kesiştiği bölgelerde, diğer bir deyişle tane sınırlarında kümeleşmiş oksitlerin varlığı ve bu bölgelerde meydana gelen yapısal bozunmalar görülmektedir. Kümeleşmiş oksitlerin olduğu bölgelerde, korozyon solüsyonuna karşı hassasiyetinin artığı söylenebilir. Ayrıca, bu oksitlerin

kümeleşmesinin sebebinin alaşımına ilave edilen Zr miktarı ile artması, korozyon hassasiyeti artışında ikinci bir faktör olmaktadır. Korozyon hassasiyetinin metal malzemenin en hassas olduğu bölgelerde (yüksek gerilim bölgeleri) yoğunlaşmaktadır. Mo matris ve alaşım elementine bağlı olarak yapıda oluşan Mo-Ti-Zr-O intermetaliklerinin, korozyon solüsyonuna karşı duyarlılığın (hassasiyetin) en fazla olduğu bölgelerdir. Korozyona ortamın derişim oranına, özelliğine ve sıcaklığa, ayrıca test edilen malzemenin, tane ve tane sınırlarına bağlıdır (Çoban, 2006).

TZM alaşımlarında molibden ana matris, %0,5–0.8 titanyum, %0.08–0.1 zirkonyum içermektedir. Molibden, mineral asitler karşı hareketsiz kaldığından dolayı korozyon dayanımı oldukça iyidir. Bu özelliği nedeniyle yüksek servis sıcaklıklarında oksitleyici sistemlerden etkilenmediği ve korozyona uğramadığı belirlenmiştir (Danışman, 2015). TZM alaşımına ilave Ti ve Zr da korozyon direnci yüksektir. Bir malzemenin korozyon davranışı ayrıca kaplama metal ile iyileştirilebilir. Kim vd, molibden ana matrisli TZM alaşımlarına termal püskürtme tekniğiyle Si ile kaplanmış ve matris üzerinde SiO₂ oluşturmuştur. Si ile kaplanan TZM numuneler %3 NaCl içeren solüsyonda elektrokimyasal korozyon testi uygulamıştır. Sonuç olarak malzemenin üzerinde oluşan SiO₂ fazından dolayı oksidasyon direncini artırdığını bildirmektedirler (Kim vd, 2016). Diğer bir çalışmada ise, TZM alaşımlarını lantanyum ile kaplanarak korozyon testine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, La-kaplamalı TZM alaşımı tane sınırlarında La-O oluşturmuş, tane sınırlarında korozyona karşı bir bariyer görevi gördüğünü gözlemlenmiştir. La-kaplamasız TZM alaşımı tane sınırlarında oluşan Mo-O intermetalığı fazı korozyona karşı hassastır. La-O oluşumu, Mo-O intermetalığında korozyon solüsyonuna bağlı olarak bir kalkan görevi almıştır (Yang vd, 2014).

Ping vd, TZM alaşımlarının asit, baz ve nötr ortamdaki korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Sonuç olarak, asidik ortamda korozyon direncinin bazik ortama göre daha az olduğunu bildirmektedirler (Ping vd, 2017a). Ping vd, TZM alaşımlarının farklı derişime (0.5 mol/L, 1mol/L, 1.5 mol/L) sahip Cl⁻ solüsyonlarında test etmişlerdir. Sonuç olarak, 0.5mol/L ve 1.5 mol/L konsantrasyonuna sahip çözelti içinde elektrokimyasal korozyona uğratılan TZM alaşımının daha az korozyona uğradığını gözlemlenmişlerdir (Ping vd, 2017b).

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Mo esaslı farklı miktarda Ti ve Zr içeren TZM alaşımlarının mikroyapısal, mekanik ve elektrokimyasal korozyon davranışları incelenmiştir. Çalışma sonrasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- TZM alaşımına ilave edilen Ti ve Zr miktarına bağlı olarak mikroyapıda Mo matris ve matris tane sınırlarında Mo-Ti-Zr-O içerikli intermetalikler ve boşluklar olduğu belirlenmiştir. Fakat özellikle Ti ilavesi ile bu ikincil fazların ağ görünüşünün bozunduğu ve boyutlarının arttığı belirlenmiştir. Zr ilavesinde belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir.
- Üretilen TZM alaşımların mikro sertlik sonuçları incelendiğinde, Ti ve Zr ilavesine bağlı olarak TZM alaşımların mikrosertliklerinin arttığı belirlenmiştir. Maksimum mikro sertlik değerleri %0,55 Ti içeren TZM alaşımında ve %0,09 Zr içeren TZM alaşımında elde edilmiştir.
- Mikrosertlik testlerinde Mo matrise ilave edilen Ti miktarına nazaran Zr miktarının daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir.
- Yapılan XRD incelemelerinde mikro yapıda Mo pikleri ve C'dan dolayı yapıda Mo₂C pikleri ve oksitlenmenin sebep olduğu Mo₂O pikleri ile mikro yapıda bu faz ve intermetalik fazların varlığı belirlenmiştir.
- Üretilen bütün TZM alaşımlarının korozyon testleri sonrası SEM görüntülerinde, mikroyapıda çukurcuk tipi korozyon ve tane sınırlarında korozyon oluşumu belirlenmiştir. Bazı bölgelerde kümeleşmiş oksitler belirlenmiştir.
- Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4, 7 ve 10 solüsyonlarındaki Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri sonuçlarına göre en yüksek korozyon dayanımı (mm/yıl olarak) %0,55Ti (%0,06Zr) TZM alaşımında elde edilirken, en

düşük korozyon dayanımı %0,4Ti (%0,06Zr) TZM alaşımında elde edilmiştir.

İlaveten, en yüksek korozyon dayanımı pH 7 değerinde ve en düşük korozyon dayanımı pH 10 değerinde elde edilmiştir.

- Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4, 7 ve 10 solüsyonlarındaki Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri sonuçlarına göre en yüksek korozyon dayanımı (mm/yıl olarak) %0,09 Zr (%0,55Ti) TZM alaşımında elde edilirken en düşük korozyon dayanımı %0,06 Zr (%0,55Ti) TZM alaşımında elde edilmiştir. Ayrıca, en yüksek korozyon dayanımı pH 7 değerinde ve en düşük korozyon dayanımı pH 10 değerinde elde edilmiştir.
- Farklı Ti bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4, 7 ve 10 solüsyonlarındaki ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) incelendiğinde, en büyük yarım daire çapının %0,55 Ti (%0,06Zr) TZM alaşımında (en yüksek korozyon direnci) elde edilirken, en küçük yarım daire çapının (en düşük korozyon direnci), %0,40 Ti (%0,06Zr) TZM alaşımında elde edilmiştir.
- Farklı Zr bileşimine sahip TZM alaşımlarının pH 4, 7 ve 10 solüsyonlarındaki ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) incelendiğinde, en büyük yarım daire çapı %0,09 Zr (%0,55Ti) TZM alaşımında, en küçük yarım daire çapı ise %0,06 Zr (%0,55Ti) TZM alaşımında elde edilmiştir.
- TZM alaşımına ilave edilen Ti ve Zr miktarına bağlı olarak korozyon dayanımının iyileştirildiği görülmüştür.

Daha sonra yapılacak çalışmalar için öneriler;

- TZM alaşımlarının diğer üretim teknikleri ile üretilip korozyon dayanımları incelenebilir.
- TZM alaşımlarına korozyon direnci yüksek diğer alaşım elementleri ilave edilebilir.
- Korozyon parametleri (solüsyon pH değerleri) değiştirilebilir.
- TZM alaşımlarını farklı elementler ile kaplanabilir ve korozyon üzerine etkisi araştırulabilir.

KAYNAKLAR

Altınöz, K., “Korozyon ve Korunma Yöntemleri”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. 75 s, (1995).

Aygün, H., “Korozyon ve Jeotermal Uygulamalar”, *Jeotermal Enerji Seminerleri*, Geocen Web Sayfası, (2003).

Bakunov, V. S., “High temperature creep of refractory ceramics, distinctive features of the process”, *Refract Ind Ceram*, 392-394 (1994).

Bardal, E., “Corrosion and protection”, *Springer*, London, 122-135 (2007).

Barr, T.L., “An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals”, *The Journal of Chemical Physics*, 1801–1810,82 (1978).

Benjamin, J. S., “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying”, *Metallurgical and Transactions*, 1:2943–2951 (1970).

Bereket, G. and Gerengi, H., “How truly electrochemical measurements are evaluated in corrosion researches?” *Korozyon Dergisi*, 21:33-44, (2015).

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).

Biswas, A., Dey, G. K., Haq, A. J., Bose, D. K. and Banerjee, S., “A study of solid-state amorphization in Zr-30 at% Al by mechanical attrition”, *Journal Material Research*, 11:599–607 (1996).

Bockris, J.O.M. and Reddy A.K.N., “Modern Electrochemistry”, *Plenum Press*, New York, (1971).

Branko, N.P., “Corrosion Engineering Principles and Solved Problems”, *Elsevier*, (2015).

Burstein, G.T., Liu, C., Souto, R.M. and Vines, S.P., “Origin of pitting corrosion”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 39: 25–30 (2004).

Chu, B.L., Chen, C.C., Perng, T.P., “Metallurgical and Materials Transactions A”, *Springer*, 23A:2105–2110, (1992).

Cogger, N.D. and Evans, N.J., “An Introduction to EIS Measurement” Technique Report, No. 6, *Solartron Instruments*, (1999).

Çoban, K. “Ketonik Bazlı Reçinelerle Paslanmaz Çelik ve Bakırın Korozyonunun Önlenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (Haziran 2006).

Danisman, C.B., Yavas, B., Yucel, O., Sahin, F. and Goller, G., “Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy”, *Journal Alloys Compound*, (2016).

Davis, J. R., ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications, *ASM International Handbook Committee*, Volume 7, (1998).

Deng, J., Wang, K., Ping H., Zhou, Y., Chang, T., Hu, B., Feng P., Song R., An, G., “Electrochemical behavior and microstructural characterization of lanthanum-doped titanium-zirconium-molybdenum alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 763:687-694 (2018).

Dobrz ski, L. A., Odarczy, A., Adamiak M. “Structure, properties and corrosion resistance of PM composite materials based on EN AW-2124 aluminum alloy reinforced with the Al₂O₃ ceramic particles” *Journal of Materials Processing Technology*, 162163, 27-32 (2005).

Eermakov, A. E., Yurchikov, E. E. and Barinov, V. A., “The Physics of Metals and Metallography”, *Elsevier*, 52(6): 50–58, (1981).

Evans U.R., “Some factors in anodic processes on corroding metal.” *Journal of the Electrochemical Society*, 99: 212–218 (1927).

Evert D.D. Durning, “Corrosion Atlas Book”, *Elsevier*, (2018).

Fan J., Lu M., Cheng H., Tian J. & Huan, B. “Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum” *Int J Refract Met Hard Mater.*,27(1):78-82 (2009).

Fehlner F.P. and Mott N.F., “Low-temperature oxidation”, *Oxidation Metalurgy*, 2:59–99 (1970).

Fontana M.G., “Corrosion Engineering, third ed.”, *McGraw-Hill*, New York, (1986).

Fontana M.G. and Greene N.D., “Corrosion Engineering”, *McGraw Hill*, New York, (1967).

Frankel G.S., “Pitting corrosion of metals: a review of critical factors”, *Journal Electrochemical Society*, 145:2186–2198 (1998).

Gerengi, H., “Tafel Polarizasyon (TP), Linear Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinc-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinc Alaşımlarına Benzotriazol’un İnhibitor Etkisinin Araştırılması”, Doktora Tezi, *Eskisehir Osmangazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, (2008).

He, X., Song R. G., Kong D. J. “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(2019).

Isecke B., Schutze M., Strehblow H.H., Czichos H., Saito T. and Smith L. “Corrosion, Springer Handbook of Metrology and Testing”, *Springer*, Berlin, 667–741 (2011).

Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G. And Scarbrough, J. O. “Preparation of “amorphous” Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying”, *Appl. Phys. Lett.* 43:1017–1019 (1983).

Koch, C. C. In: Cahn, R. W., ed. “Processing of Metals and Alloys”, *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Vol. 15. Weinheim, Germany: VCH, pp. 193–245, (1991).

Larson, J. M., Luhman, T. S., Merrick, H. F. and Meyerhoff, R. W., “Manufacture of Superconducting Materials” *Materials Park, OH*: ASM International pp. 155–163 (1977).

Leach J.S. and B.R. Parson, “Crystallization in anodic oxide films”, *Corrosion Science*, 28:43–56, (1988).

Liu G., Zhang G. J. and Jiang F. “Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility”, *Nature Materials*, 3544:344, (2013).

Liu H., Yang J., Zhao X., Sheng Y., Li W., Chang C. L., Wang X. “Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of biomedical Ti-Zr-Mo-xMn alloys for dental application”, *Corrosion Science*, 161, 108195 (2019).

Lu, Y.C. Clyton C.R., “An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl.” *Corrosion Science*, 29 927, (1989).

Lu, L. and Lai, M.O., “Introduction to Mechanical Alloying”, *Springer*, Boston, MA: Kluwer, (1998).

Majumdar S., Kapoor R., Raveendra S., Sinha H., Samajdar I., Bhargava P., Suri A.K. “A study of hot deformation behavior and microstructural characterization of Mo–TZM alloy.” *Journal of nuclear materials*, 385(3), 545-551 (2009).

Majumdar, S. and Sharma, I.G., “Development of Mo base TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy and its shapes”, *International Atomic Energy Agency*, India, 2010;(312):21-27, (2010).

Majumdar S. “Formation of MoSi₂ and Al doped MoSi₂ coatings on molybdenum base TZM (Mo–0.5Ti–0.1Zr–0.02C) alloy”, *Surface and Coatings Technology*, 206:3393, (2012).

McCafferty E., “Introduction to Corrosion Science” *Springer*, New York, 278- 292 (2010).

Meo De, D. and Oterkus, E., “Finite element implementation of a peridynamic pitting corrosion damage model”, *Ocean Engineering*, 135: 76-83 (2017).

Murty, B.S., Ranganathan, S., “Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling”, *International Materials Reviews*, 43:101–141, (1998).

Mohanty A.K., “Materials Processing And Corrosion Engineering Division”, Bhabha *Atomic Research Centre*, Trombay, Mumbai, India, (24 September 2004)

Oh, J.M., Kim, W., Lee, B.K., Suh, C.Y., Kim, H.S. and Lim, J.W. “New method for preparation of low oxygen Mo powder by reduction of MoO₃ using Ca.”, *Powder Metallurgy Journal*, 2014;57(4):291-294.5-186 (2014).

Pedefferri P., “Corrosion Science and Engineering” *Springer*, Italy (2018).

Ping, H., Song R., Wang K., Yang F., Hu B., Chen Zehn Y., Li Q., Cao W., Liu D., Guo L. and Yu H., “Electrochemical corrosion behavior of Titanium-Zirconium-Molybdenum alloy”, *Rare Metal Materials and Engineering*, 46(5):1225-1230, (2015)

Ping, H., Song R., Li X. J., Deng J., Chen Z. Y., Li Q. W., Yu H. L., “Influence of concentrations of chloride ions on electrochemical corrosion behavior of titanium-zirconium-molybdenum alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 367-372. (2017).

Pistorius P.S. and Burstein G.T., “Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulfate”, *Corrosion Science Journal*, 33:1885–1897, (1992).

Popova, S.N., “Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems Department of Chemical Engineering”, *Elsevier*, South Carolina, USA (2015).

Pourbaix, M., “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, *National Association of Corrosion Engineers*, Houston, (1974).

Pourbaix, M., “Lectures on Electrochemical Corrosion”, *Plenum Press*, New York, (1971).

Sato, N., “An overview on the passivity of metals”, *Corrosion Science*, 31:1–19, (1990).

Sharma, I. G, Chakraborty S. P. and Suri A.K. “Preparation of TZM alloy by aluminothermic smelting and its characterization” *Journal of Alloys and Compounds*, 393: 122, (2005).

Sıralı, H., Şimşek, D., Özyürek, D. “Effect of Ti Content on Microstructure and Wear Performance of TZM Alloys Produced by Mechanical Alloying Method.” *Met. Mater. Int.*, 12540-020-00735-4, (2020).

Simsek, I., Nalcacioglu, C. and Ozyurek, D. “The Effects of Aging Temperature on the Corrosion and Electrical Conductivity in the AA7075 Alloy Produced by Powder Metallurgy Method”, *Acta Physica Polonica A*, (2019).

Slabaugh, W.H. and Grother, M., “Mechanism of filiform corrosion”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46: 1014–1016 (1954).

Smolik, G. R, Petti, D. A. and Schuetz, S. T. “Oxidation and volatilization of TZM alloy in air”, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287: 1458, (2000).

Stephen, D., Covino J., ASTM F-67-89, *Chemical Composition of Ti and Its Alloys*, 39 (1992).

Suryanarayana, C., “Intermetallics”, *Elsevier*, 3:153–160 (1995).

Suryanarayana, C., “Bibliography on Mechanical Alloying and Milling”, *International Science Publishing*, Cambridge, UK, (1995).

Suryanarayana, C., *Metals and Materials International*, 2:195–209 (1996).

Suryanarayana, C., Ivanov, E., Noufi, R., Contreras, M. A., “Moore, Phase selection in a mechanically alloyed Cu₂₀13; In–Ga–Se powder mixture”, *Cambridge University Press*, 14:377–383, (1999).

Suryanarayana, C., “Mechanical Alloying and Milling”, *Progress in materials science*, 46:1–184 (2001).

Suryanarayana, C. and Inoue, A. Synthesis of Bulk Metallic Glasses, *CRC Press*, USA, (2011).

Uhlig, H., “The adsorption theory of passivity and the flade potential”, *Z. Elektrochemical*, 62:626–632 (1958).

Upadhyaya, G.S., “Powder Metallurg”, *Cambridge International Science Pub Paperback*, Cambridge, (2002).

Veronika, K.B., “Knowledge about metals in the first century”, *Korrozios Figyelo*, 133–137, 48 (2008).

Ye, Y.W., Liu, Z.Y., Liu, W., Zhang, D.W., Zhao, H.C., Wang, L.P. and Li, X.G., “Superhydrophobic oligoaniline-containing electroactive silica coating as preprocess coating for corrosion protection of carbon steel”, *Chemical Engineering Journal*, 348 940-951, (2018).

Zhang, Y.Y., Wang, T., Jiang, S.Y., Zhang, B.G., Wang, Y. and Feng, J.C., “Microstructure evolution and embrittlement of electron beam welded TZM alloy joint”, *Materials Science and Engineering: A*, 700 512-518 (2017).

Zwilsky, K., ASM International Handbook, VOL2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials *ASM International Handbook Committee* (1992).

ÖZGEÇMİŞ

Badegül TUNÇAY 1991'de İstanbul'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı; Bağcılar Anadolu Teknik Lisesi, Uçak Bakım Alanından mezun olduktan sonra 2012 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'ne girdi; 2017'de "iyi" derece ile mezun oldu. 2017 yılında Eksan Eksantrik Yedek Parça San. Ltd. Şti. şirketinde makine mühendisi olarak çalıştı. 2018 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı altında sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Karabük Üniversitesi Teknoloji
Fakültesi İmalat Mühendisliği Bölümü
Balıklarkayası Mevkii/KARABÜK

Tel: (538) 375 91 79

E-posta: badegultuncay@gmail.com