

**YENİ NESİL SÜNEK DÖKME DEMİR MALZEMENİN
BASAMAKLI POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE
HAZIRLANAN EPOKSİ REÇİNELERLE KOROZYONA
KARŞI KORUNMASI**

**PROTECTION OF NEW GENERATION DUCTILE CAST
IRON MATERIAL AGAINST CORROSION BY EPOXY
RESINS SYNTHESIZED BY STEP-GROWTH
POLYMERIZATION METHOD**

BÜŞRA GÖKSU

DOÇ. DR. MURAT BARSBAY
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

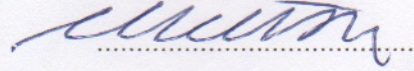
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı için Öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

BÜŞRA GÖKSU'nun hazırladığı “Yeni Nesil Sünek Dökme Demir Malzemenin Basamaklı Polimerizasyon Yöntemi ile Hazırlanan Epoksi Reçinelerle Korozyona Karşı Korunması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

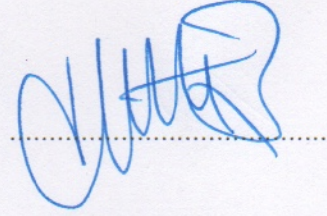
Prof. Dr. Murat ŞEN

Başkan



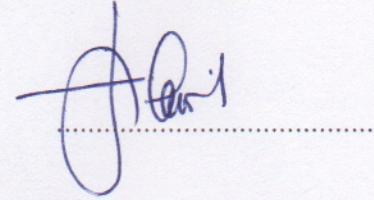
Doç. Dr. Murat BARSBAY

Danışman



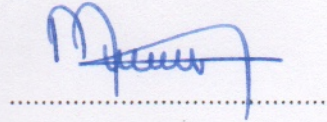
Prof. Dr. Ahmet GÜRAL

Üye



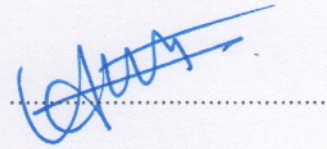
Doç. Dr. Murat TORUN

Üye



Dr. Öğr. Üyesi Meshude AKBULUT SÖYLEMEZ

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezim kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ **Tezimin/Raporumun 2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

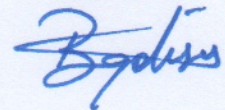
(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

04/07/2018

(imza)



Öğrencinin Adı Soyadı

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08/06/2018
BÜŞRA GÖKSU

ÖZET

YENİ NESİL SÜNEK DÖKME DEMİR MALZEMENİN BASAMAKLI POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN EPOKSİ REÇİNELERLE KOROZYONA KARŞI KORUNMASI

Büşra GÖKSU

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat BARSİYAY

Haziran 2018, 68 Sayfa

Son yıllarda dökme demirlerin önemi metalurji ve malzeme bilimi sektöründe oldukça artmıştır. Birincil nesil dökme demirlerden farklı olarak, 20. Yüzyılın sonlarında *ikinci nesil* adı verilen, yeni bir sfero dökme demir sınıfı ortaya çıkmıştır. Katı çözelti ile güçlendirilmiş ferritik sfero dökme demir (*solid solution strengthened ferritic ductile iron, SSF*) olarak adlandırılan bu malzemeler, yüksek mukavemete dayanımının yanı sıra yüksek uzama değerleri de göstererek çeliğin kimyasal yapısı kadar kompleks olmayan, çelik benzeri özellikler taşıyan, işleme kabiliyeti yüksek, metalurji sektörü için oldukça avantajlı ve üretimi çeliğe nazaran ucuz olan bir malzeme sınıfı haline gelmiştir.

Bu tez çalışmasında yeni nesil sfero dökme demir malzemelerinden biri olan ve üretimi henüz yaygınlaşmamış olan EN-GJS-600-10 kodlu malzemenin kimyasal bileşimini, standartta verilen mekanik test değerlerini sağlayacak şekilde oluşturmak ve sonrasında savunma sanayi gibi sektörlerde kullanımında korozyona ve aşınmaya karşı dirençli hale getirmek için uygun bir polimer malzemeyle yüzeyini modifiye etmek amaçlanmıştır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan sünek özelliklere sahip yeni nesil sfero dökme demir malzeme, başta demir (Fe) olmak üzere, silisyum (Si), mangan (Mn), karbon (C), magnezyum (Mg) gibi toplam 16 farklı elementin uygun oranlarda karıştırılması ile elde edilmiştir. Bu elementler farklı oranlarda bir araya getirilmiş ve neticede hem kimyasal bileşime hem de mekanik özelliklere yönelik olarak standartlarda tanımlanan kriterleri karşılayacak optimum oranlar tespit edilmiştir. Hazırlanan dökme demir malzemenin dünyada üretimi yaygın değildir. Ülkemizde ise endüstriyel üretimi henüz optimize edilmemiştir. Tez çalışması kapsamında, çelikten daha ucuz ve daha hafif ancak çelik

benzer mekanik özellikler gösteren, yapısında 16 element içeren metal malzemelerin hazırlanması ve yüzey özelliklerinin modifikasyonu ile korozyon ve aşınmaya dayanıklı hale getirilmeleri adına önemli sonuçlar elde edildiği düşünülmektedir. Yüzey modifikasyonu, akademik ve endüstriyel çalışmalarda ihtiyaç duyulan yüzey özelliklerinin elde edilebilmesi için sıklıkla başvurulanan bir yöntemdir. Özellikle, metalik malzemelerin korozyona karşı yüzeylerinin modifiye edilmesi pek çok uygulamadaki kullanımları açısından zaruridir. Tez kapsamında, metal yüzeylerde basamaklı polimerizasyon yöntemi ile epoksi reçine oluşumu sağlanmış ve korozyona karşı yüzeylerin dirençleri araştırılmıştır.

Korozyon testleri, metal yüzeylerde dikkat çekici düzeyde korozyona karşı direncin sağlandığını göstermiştir. Çalışılan 5 monomerden alkol türündeki etilen glikol yüzey modifikasyonunda istenen performansı gösterememiştir. 4 amin monomer içinde en zayıf direnç bir diamin olan etilen diamin (EDA) varlığında tespit edilmiştir. -Tri, -tetra ve -penta (bilhassa -tetra ve -penta) aminler kullanılarak sentezlenen reçinelerin bariyer özelliklerinin daha iyi olduğu; koroziif gaz, sıvı ve çözünmüş türlerin polimer matrisi boyunca iç kısımlara doğru difüzyonuna engel olarak metalin korozyona uğramasına karşı daha şiddetli direnç gösterdiği kanaatine varılmıştır. Bunun temel sebebinin çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluklarının daha kısa olması ve/veya yüksek dallanma oranına bağlı olarak çapraz bağlar arasındaki serbest hacim bölgelerinin daha sık doldurulması ve böylece daha yüksek bariyer özelliklerinin elde edilmesi olduğu düşünülmüştür.

Basamaklı polimerizasyonun gerçekleştirildiği monomerler arasındaki stokiyometrik oranın iyi ayarlanması, korozyona karşı dirençli bir reçine elde edilmesinde oldukça önemli olduğuna dair sonuçlar elde edilmiştir. EDA hariç diğer tüm numunelerde di-epoksi:amin monomer oranı 2:1 olan örnekler korozyona karşı daha yüksek direnç göstermiştir. 2:1 mol oranının, reçine yapısında daha sık çapraz bağ oluşumuna sebep olmuş olabileceği, çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluklarının kısalması ile bariyer özelliklerinin artmış olabileceği düşünülmektedir.

Korozyon testi sonrasında metalik yüzeylerin mikroskobik incelenmesi neticesinde yüzeylerin hiçbirinde blisterleşme tespit edilmemiştir. Bu durum, yüzey kaplamasının dayanıklılığını ve yüzeylerde boya kabarmalarına sebep olarak korozyonu attıran blisterleşmenin olmadığını göstermesi açısından önemli bir bulgudur. Bir korozyon

inhibitörü olarak Benzotriazol'ün (BTA) korozyona etkisi incelenmiş; BTA'nın korozyonu önlemede olumlu bir etki yarattığına yönelik sonuçlar elde edilmiştir. BTA'nın metal yüzeyde ince bir tabaka oluşturduğu ve/veya reçine içerisinde BTA moleküllerinin bir araya gelip kümelenerek bariyer benzeri yapılar oluşturmuş olabileceği düşünülmektedir.

Tez kapsamında geliştirilen metalik malzemelerin, başta savunma sanayi olmak üzere ülkemiz için önem arz ettiğine ve ekonomik değere sahip olduğuna inanılmaktadır. Anti-korozif polimerik kaplamanın hazırlanması ile ilgili kısmın özellikle bazı temel kriterlerin ortaya konulması açısından önem arz ettiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: yeni nesil, sfero, dökme demirler, ferrit, dökme demirler, metaller, yüzey koruma, korozyon, polimer, kaplama, epoksi, reçine.

ABSTRACT

PROTECTION OF NEW GENERATION DUCTILE CAST IRON MATERIAL AGAINST CORROSION BY EPOXY RESINS SYNTHESIZED BY STEP-GROWTH POLYMERIZATION METHOD

Büşra GÖKSU

Master of Science, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat BARSBAY

June 2018, 68 Pages

In recent years, the importance of cast iron has increased considerably in the metallurgy and materials science. Unlike the primary generation cast iron, a new class of spheroidal cast iron emerged at the end of the 20th century, called the second generation. These materials, called solid solution strengthened ferritic ductile iron (SSF), which is reinforced by solid solution, have become a material class which is very advantageous for metallurgical industry as it is cheaper than steel and has high elongation values as well as being ductile, yet not as complex as steel's chemical structure.

In this thesis, it was aimed to find out the suitable chemical composition for the production of EN-GJS-600-10 material, which is one of the new generation of spheroidal cast iron materials that not yet been widely produced, for the purpose of providing mechanical properties given in corresponding standards, and then to modify the surface of this material with a suitable polymer to render it resistant to corrosion and abrasion in use in industries such as the defense industry. The new generation ductile spheroidal cast iron material was obtained by mixing 16 different elements such as iron (Fe), silicon (Si) manganese (Mn), carbon (C), and magnesium (Mg) with appropriate ratios. These elements were assembled at various amounts and in the end; optimum ratios were determined to meet the criteria defined in the standards for both chemical composition and mechanical properties. Production of the prepared cast iron material is not widespread in the world. Industrial production is not yet optimized in our country. In the scope of the thesis, significant results were obtained in terms of surface modification against corrosion and preparation of new generation metallic alloy having 16 elements in its chemical composition, being cheaper and lighter than steel, and yet having properties approaching to those of it. Surface modification is a frequently used method to obtain the surface properties desired in

academic and industrial studies. In particular, modification of the metal surfaces against corrosion is essential for their use in many applications. In the scope of the thesis, epoxy resin formation was provided on metal surfaces by step-growth polymerization method and the resistance of these surfaces against corrosion was investigated.

Corrosion tests have shown remarkable resistance to corrosion on metal surfaces. Ethylene glycol, alcohol type of 5 monomers studied, failed to demonstrate the desired performance in surface modification. The weakest resistance amongst the 4 amine type monomers was found in the presence of ethylene diamine (EDA), a diamine. Resins synthesized using -tri-, -tetra and -penta, in particular -tetra and -penta, amines presented better barrier properties against corrosive gas, liquid or dissolved species by preventing the diffusion of these species through the bulk of the polymer matrix. The main reason for this is that the chain length between the cross-links is shorter and/or the free volume voids between the cross-links are filled more densely, depending on the high branching, and thus higher barrier properties are obtained.

Significant results have been obtained demonstrating the importance of proper adjustment of the stoichiometric ratio between the monomers used in step-growth polymerization in order to obtain a corrosion resistant resin. Di-epoxy:amine monomer ratio of 2:1 showed higher resistance to corrosion among the formulations used for the synthesis of resin samples except for those prepared using EDA. 2:1 mole ratio may have caused a denser cross-linking in the resin structure and may have increased barrier properties by shortening the chain lengths between the cross-links.

At the end of the corrosion test, no blistering was detected in any of the surfaces by microscopic examination of metallic surfaces. This is an important finding in terms of the durability of the surface coating as blisterization increases the corrosion by causing the paint to swell on the surfaces. As a corrosion inhibitor, the effect of benzotriazole (BTA) was investigated and the results were indicated that BTA had a positive effect on corrosion prevention. BTA is thought to form a thin layer on the metal surface and/or clusters in the bulk of the resin which act as barrier-like structures.

The metallic materials developed within the scope of this thesis are thought to be important for our country, especially for defense industry, and to have economic value. It is thought

that the part of the thesis related to the preparation of anti-corrosive polymeric coating is important especially in terms of presenting some basic criteria.

Keywords; new generation, ductile iron, ferritic ductile iron, surface protection, metals, corrosion, step-growth polymerization, polymer coating, epoxy, resin.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli katkı ve eleştirileriyle yol gösteren, destek olan danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat BARSBAY'a, sonsuz sabırla beni her zaman çalışmaya teşvik eden, değerli tecrübelerini paylaşan ve beni yetiştiren Akpınar Döküm ve Makina Sanayi A.Ş. Genel Müdürü Sayın Tahsin AKAR'a, deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, her aşamada destek veren ve yol gösteren Sayın Öğr. Üyesi Dr. Cengiz UZUN'a, X-RD ölçümlerinin gerçekleştirilmesindeki yardımları ve sonuçların değerlendirilmesindeki katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRAL'a, amin yapısındaki monomerlerin temin edilmesindeki katkılarından olayı Sayın Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI'ya, korozyon testlerinin yaptırılmasına yönelik her aşamada yardımını esirgemeyen Mitaş Civata San ve Tic. A.Ş. Boya ve Özel Kaplamalar Mühendisi Sayın Nazlı YILDIRIM'a, korozyon testlerinin yapımını üstlenen JOTUN Boya San. ve Tic. A.Ş. Satış Yöneticisi Sayın Emrah DOĞAN'a ve Laboratuvar Mühendisi Sayın Gözde BOZACI'ya, her türlü desteğini esirgemeyen arkadaşım, meslektaşım Sayın Ebru CENKİ'ye, çalışmalarında destekleriyle yanımda olan arkadaşım Sayın Ayşegül HACIOĞLU'na, çalışmamın her aşamasında manevi olarak yanımda olan değerli arkadaşım Sayın Mehmet Enes BAŞOĞLU'na ve her zaman yanımda olan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER	x
ÇİZELGELER	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.2. Küresel Grafitli (Sfero) Dökme Demirler	3
2.2.1. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Sınıflandırılması	3
2.2.2. Birinci Nesil Sfero Dökme Demirler	4
2.2.3. İkinci Nesil Sfero Dökme Demirler	5
2.3. Katı Çözeltiyle Sertleştirilmiş Ferritik Sfero Dökme Demirler	7
2.3.1 Katı Çözelti Sertleşmesi	7
2.3.2. Silisyumun Mekanik Özelliklere Etkileri	8
2.4. Metallerin Korozyonu	9
2.4.1. Korozyon Türleri	11
2.4.2. Korozyonun Önlenmesi	14
2.5. Metal Yüzeylerin Polimerik Malzeme ile Kaplanması	15
2.5.1. Epoksi Reçineler	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. EN-GJS-600-10 Sfero Dökme Demir Malzemenin Üretimi	19
3.1.1. Ocak Hazırlığı	19
3.1.2. Küreselleştirme ve Aşılama	19
3.1.3. Mikroyapı Analizleri Mekanik Testler İçin Numune Hazırlama	20
3.2. Kimyasal Yapı Analizi	21
3.3. Mikroyapı Analizi	22
3.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi	22
3.5. Metal Yüzeylerinin Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Epoksi Reçinesi Oluşumu Yoluyla Modifikasyonu	22
3.5.1. Kullanılan Malzemeler	22
3.5.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Reçine Sentezi ve Metal Yüzeylerinin Kaplanması	25
3.6. Polimer Kaplamanın Karakterizasyonu	26

3.6.1. Kaplama kalınlıklarının ölçülmesi	26
3.6.2. ATR-FTIR Spektroskopisi	26
3.6.3. Temas Açısı Ölçümleri.....	27
3.6.3. X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS).....	27
3.6.4. Korozyon Testi.....	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
4.1. Küresel Grafitli Dökme Demir Malzemenin Üretimi	30
4.2. Numunelerin Kimyasal Analizleri	32
4.3. Numunelerin Mikroyapı Analizleri	34
4.4. Numunelerin Mekanik Özellik Analizleri	41
4.5. Metal Yüzeyinin Korozyona Karşı Epoksi Reçine ile Kaplanması.....	43
4.6. Yüzeyleri Epoksi Reçine ile Kaplanmış Numunelerin Yüzey Yapı Karakterizasyonları	48
4.7. Yüzeylerin Korozyona Dirençlerinin Araştırılması.....	52
4.8. Yüzey Korozyon İnhibitörü Olarak BTA'nın Kullanımının Korozyona Etkisi	58
5. TOPLU SONUÇLAR.....	60
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ŞEKİLLER

Şekil 2. 1. Birinci nesil sfero dökme demir mikro yapısı (EN-GJS-500-7)	5
Şekil 2. 2. İkinci nesil sfero dökme demir mikroyapısı (EN-GJS-600-10).	7
Şekil 2. 3. Bir katı çözeltinin temsili gösterimi	8
Şekil 2. 4. Korozyon hücresi şematik gösterimi: Demir (Fe), yüzeyinde mikroskobik anodik ve katodik bölgelerin oluşumu ve sonrasında yaşanan korozyon gösterilmektedir.	10
Şekil 2. 5. Çelik malzemeyi çevreleyen magnezyum metalinde meydana gelen korozyonun görünümü [11].	12
Şekil 2. 6. Asit-klor ortamında bulunan 304 kodlu paslanmaz çelikte çukurcuk korozyonun oluşumu [11].	12
Şekil 2. 7. Aralık korozyonu şematik gösterimi [11].	13
Şekil 2. 8. Taneler arası korozyon şematik gösterimi [11].	13
Şekil 2. 9. (a) Gerilmeli korozyon sonucu taneler arasında oluşan çatlak ve (b) malzemedeki görüntüsü	14
Şekil 3. 1. Aşılama çalışmalarında kullanılan Sandviç Yönteminin şekilsel gösterimi [15].	19
Şekil 3. 2. Abrasive Kesme Cihazı	20
Şekil 3. 3. Brinell Sertlik Ölçüm Cihazı	20
Şekil 3. 4. Zımparalama ve Parlatma Cihazı	21
Şekil 3. 5. Kimyasal analizlerin yapıldığı OBLF marka emisyon spektrometre cihazı	22
Şekil 3. 6. BADGE'nin kimyasal yapısı	23
Şekil 3. 7. Etilen glikol'ün kimyasal yapısı – EG –	23
Şekil 3. 8. Etilendiamin'in kimyasal yapısı – EDA –	24
Şekil 3. 9. Dietilentriamin'in kimyasal yapısı – DETA –	24
Şekil 3. 10. Trietilentetramin'in kimyasal yapısı – TETA –	24
Şekil 3. 11. Tetraetilenpentamin'in kimyasal yapısı – TEPA –	24
Şekil 3. 12. Benzotriazol (BTA) kimyasal yapısı	26
Şekil 4. 1. A numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %80)	35
Şekil 4. 2. B numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %83)	35
Şekil 4. 3. C numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %85)	36
Şekil 4. 4. D numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %87)	36
Şekil 4. 5. A numunesi %6 Nital çözeltisi (nitrik asit:etanol) ile dağlanmış mikroyapısı 50X (%99,9 ferrit)	38
Şekil 4. 6. A numunesi %6 Nital (nitrik asit:etanol) çözeltisi ile dağlanmış SEM görüntüsü 100X (%99,9 ferrit)	38
Şekil 4.7. A numunesine ait X-RD analizi sonucu	40
Şekil 4. 8. K numunesi mikroyapı görüntüsü	40
Şekil 4. 9. İşlenmiş çekme testi numunesi ve ölçüleri	42
Şekil 4. 10. Epoksi ve amin grupları arasındaki kürleşme reaksiyonunun temsili gösterimi	43

Şekil 4. 11. Bisfenol-A diglisidil eter (BADGE) ve dietilentriamin (DETA) arasındaki kondenzasyon polimerizasyonu neticesinde oluşacak reçine yapısı	44
Şekil 4. 12. (a) 110 0C’de, (b) 90 0C’de yürütülen polimerizasyonlar neticesinde yüzey kaplamasında görülen kabarmalar.	45
Şekil 4. 13. Epoksi reçine ile yüzeyleri kaplanmış numuneler.....	47
Şekil 4. 14. Küp şeklindeki numunelerin yüzeylerinin numaralandırılması	47
Şekil 4. 15. BADGE:TETA (2:1) reçinesi ile kaplanmış numuneye ait FTIR analiz sonucu	49
Şekil 4. 16. Temas açısı ölçüm sonuçları: (a) modifikasyon öncesi metalik yüzey: 900, (b) BADGE:EDA (2:1) reçinesi kaplanması sonrası: 690, (c) BADGE:TEPA (2:1) reçinesi kaplanması sonrası: 58,80.	50
Şekil 4. 17. XPS analiz sonuçları: (a) genel yüzey tarama spektrumu, (b) detaylı C1s spektrumu	51
Şekil 4. 18. Keskin ve yuvarlak hatlı köşelerin boya tutma davranışı: Keskin köşeler korozyona daha çok meyillidir.	52
Şekil 4. 19. Yaklaşık 10 saniye su içerisinde bekletildikten sonra açık havada 1 saat (sol) ve yarım saat (sağ) bekletilen yüzeyleri polimer ile kaplanmamış numuneler	53
Şekil 4. 20. Tuzlu Su Sisi testi sonrası JOTUN Boya San. ve Tic. A.Ş. tarafından rapor edilen korozyon test sonucu görselleri (a) 60 saatlik test sonrası görüntü (b) 300 saatlik test sonrası görüntü.	54
Şekil 4. 21. Metal ve alaşımların yüzeyinde blister oluşumu [43].	56
Şekil 4. 22. Akpınar Döküm ve Makina Sanayi A.Ş. tarafından boyanan metal parçaların iki yıl doğal depo ortamında bekletilmeleri sonucu yüzeylerinde gözlenen korozyon	57
Şekil 4. 23. 240 saat aşınma testi sonrası BADGE:TEPA (2:1) reçinesi yapısında korozyon inhibitörü olarak BTA’nın etkisi (a) BTA eklenmemiş numune, (b) BADGE:BTA = 300:1, (c) BADGE:BTA = 100:1	59

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. EN 1563 Standardına göre et kalınlığı 30 mm ve altı test bloklarının mekanik özellikleri (koyu renk ile yazılı malzemeler ikinci nesil sfere dökme demir olarak bilinen katı çözelti ile güçlendirilmiş ferritik sfere dökme demirlerdir)	4
Çizelge 4.1. EN 1563 Standardında malzemelerin kimyasal kompozisyonu için sunulan öneriler.	32
Çizelge 4.2. Döküm sonrası alınan numunelerin kimyasal analiz sonuçları.	33
Çizelge 4.3. EN 1563 Standardına göre et kalınlığı 30 mm ve altı test bloklarının mekanik özellikleri	41
Çizelge 4.4. Döküm sonrası alınan çekme testi numunelerinin mekanik özellikleri	42
Çizelge 4.5. Yüzey kaplamalarında kullanılan epoksi reçine formülasyonları	46
Çizelge 4.6. Küp şeklindeki numunelerin farklı yüzeylerindeki kaplama kalınlıkları	48

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Al	Alüminyum
C	Karbon
Cr	Krom
Fe	Demir
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Si	Silisyum

Kısaltmalar

BADGE	Bisfenol-A diglisidil eter
BTA	Benzotriazole
DETA	Dietilentriamin
EDA	Etilendiamin
EG	Etilen glikol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
TEPA	Tetraetilenpentamin
TETA	Trietilentetramin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi
X-RD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Son yıllarda dökme demirlerin önemi metalurji ve malzeme bilimi sektöründe oldukça artmıştır. Birinci nesil dökme demirlerden farklı olarak, 20. Yüzyılın sonlarında ikinci nesil adı verilen, yeni bir sfero dökme demir sınıfı ortaya çıkmıştır. Katı çözelti ile güçlendirilmiş ferritik sfero dökme demir (solid solution strengthened ferritic ductile iron, SSF) olarak adlandırılan bu malzemeler yüksek mukavemete dayanımının yanı sıra yüksek uzama değerleri de göstererek çeliğin kimyasal yapısı kadar kompleks olmayan, çelik özellikleri taşıyan, işleme kabiliyeti yüksek, metalurji sektörü için oldukça avantajlı ve üretimi çeliğe nazaran ucuz olan bir malzeme sınıfıdır.

Bu tez çalışmasında yeni nesil küresel grafitli (sfero) dökme demir temelli, üretimi henüz yaygınlaşmamış sünek metalik malzemelerin, kimyasal ve mekanik özellikleri standartları karşılayacak şekilde hazırlanması ve sonrasında savunma sanayi gibi sektörlerde kullanım esnasında korozyona ve aşınmaya karşı direncini sağlamak amacıyla uygun bir polimerik kaplama ile yüzeylerinin modifikasyonu amaçlanmıştır. Yapısında 16 element içeren sünek dökme demir malzemenin, çelikten daha ucuz ve daha hafif ancak çelik ile benzer mekanik özellikler göstermesi nedeniyle uygun yüzey modifikasyonu sonrasında, başta savunma sanayi olmak üzere ülkemiz için önem arz etmesi umulmaktadır.

Farklı elementlerin uygun oranlarda kullanımıyla hazırlanan metal malzemelerin pek çok endüstriyel alanda kullanımları, ilgili standartlarda belirtilen kimyasal ve mekanik özellikleri karşılama bile aşınmaya karşı yeterince dirençli olmadıklarından dolayı sınırlanmaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin yüzeylerinin korozyona karşı dirençli hale getirilmeleri son derece önemlidir. Korozyona karşı uygulanan en temel ve yaygın yöntem, metalik yüzeylerin epoksi boyalar ile kaplanmasıdır. Bu modifikasyon sayesinde, yağlı veya tuzlu ortamlar gibi koroziv koşullar da dahil olmak üzere, farklı uygulamalara yönelik yüzey koruması sağlanabilir. Tez kapsamında hazırlanan metalik malzemenin yüzey modifikasyonu basamaklı polimerizasyon yöntemi ile epoksi reçine oluşumu yoluyla gerçekleştirilmiş, böylece korozyona ve aşınmaya karşı dirençli yüzeyler elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Dökme Demirin Tarihçesi

Demir dökümü ilk olarak Çin’de Shang Sülalesi (M.Ö. 1766 1122) tarafından silah üretimi ile başlamış olup, yüzyıllar boyunca babadan oğula geçen bir sanat ve sır olarak tutulmuştur. Ancak demir dökümün asıl üretim ve kullanımına, M.Ö. 800 yıllarında Hindistan’da başlandığı, bu dönemde inşa edilen tapınakların kirişleri incelendiğinde anlaşılmıştır [1].

Demirin ergitilerek üretiminin tarihi merkezlerinden biri de Karadeniz sahilleridir. Bu sanatın Avrupa’ya intikalinin bu bölgeden olduğu kanısı yaygındır. 15.yy başlarında Avrupa’da ergitilen demir ana bir kanal vasıtasıyla yanlara açılan yollardan kalıplara dökülmekteydi. Sıvı sıcak demirin beyaz görünüşü dolayısıyla bu işlemin bütünü yavrularını emziren domuza benzetildiğinden, elde edilen demire “Pig Iron-Domuz Demir” denilmiştir [1].

17. yüzyılın başlarında, Almanya, Belçika ve Hollanda da çelik, ergitmek suretiyle üretilmeye başlamış ve çok geçmeden İngiltere de maden kömürü kullanmak suretiyle üretimi ilk defa fırınlarda gerçekleştirilmiştir. Dökümcülük 20. yüzyılın başlarına kadar dökümhanelerde bir sanat ve sır olarak tutulmaya devam edilmiştir. Dolayısıyla, bu endüstri dalının ilerlemesi tarihsel süreci çok eskilere dayansa da 20. yüzyılı bulmuştur. Son asrın başlarından itibaren ağır sanayinin hızla gelişmesi ve yeni deney cihazlarının üretimi sayesinde döküm sanayi de hızla büyüyerek bir sanat dalı olmaktan çıkıp, bilimin ve araştırmanında içinde olduğu bir endüstri kolu haline gelmiştir. Son 30 – 40 yıl içerisinde çeşitli döküm cemiyetleri ve araştırma merkezleri kurulmuş, kitap ve dergilerde yayımlanan araştırmalar ışığında birçok dünya ülkesinde bu alanda ilerleme kaydedilmiştir.

Dökme demirler, düşük ergime sıcaklığı, kalıp şeklini alabilme kabiliyetinin yüksek olması, iyi akışkanlık, ergitme işlemlerinin kolaylığı, karmaşık geometrilere sahip parçaların tek işlemle üretilebilmesi, iyi işlenebilirlik, titreşim sönümleme özelliğinin çok iyi olması ve en önemlisi ucuz maliyet gibi kimi avantajlı özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı dökme demir, birçok yapısal

uygulamada ve savunma ve otomotiv sanayi başta olmak üzere pek çok endüstri kolunda yaygın olarak kullanılan bir malzeme türüdür [1].

Dökme demirler kendi içinde sınıflara ayrılmaktadır. İlk dökme demir türü olan gri dökme demirin üretimiyle döküm sektöründe önemli bir gelişme kaydedilmiştir. 1940'lı yılların sonlarına doğru Millis ve arkadaşları tarafından ilk kez tanıtılan küresel grafitli dökme demir, günümüzde dökme demir türleri arasında kimyasal analizi farklı olsa da mekanik özellikleri bakımından çeliğe en yakın özellik sergileyen dökme demir türüdür. [2].

Amerikan Dökümcüler Derneği (AFS), 2011 yılı dünya döküm üretim raporuna göre dünyada toplam döküm üretim 98,6 milyon ton civarındadır. Dünya döküm üretiminde önde gelen ülkeler arasında Çin birinci sırada yer alırken, Amerika Birleşik Devletleri ikinci sıradadır. Türkiye 1,43 milyon tonluk döküm üretimiyle Avrupa'da 4., dünyada ise 13. sırada yer almaktadır. 2014 yılında bir basamak daha yükselerek 12. sırada yer almıştır. Türkiye'deki döküm üretiminin 480 bin tonunu sfero döküm oluşturmaktadır. Döküm sektöründe üretilen ürünlerin endüstride kullanım alanlarına göre dağılımında dünyada yaklaşık %32, Türkiye'de ise yaklaşık %48'lik bir oranla otomotiv sektörü birinci sıradadır [3, 4].

2.2. Küresel Grafitli (Sfero) Dökme Demirler

Küresel grafitli dökme demir, bileşimindeki grafit küresel şekilde olan dökme demirdir. Bu dökme demire sfero dökme demir de denir. Karbonun yaprağımsı lamelden küre şekline dönüşmesini sağlamak amacıyla erimiş dökme demire belirli miktarlar magnezyum (Mg) veya seryum (Ce) elementleriyle aşılama yapılır. Mikroyapıda görülen küreler nedeniyle bu isimle adlandırılmıştır.

2.2.1. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Sınıflandırılması

Küresel grafitli dökme demirlerin sınıflandırılması EN 1563 standardı gereğince sahip oldukları mikro yapı özellikleri ve mekanik özellikler dikkate alınarak yapılmaktadır. Bahsi geçen standartta tanımlanan birinci nesil ve ikinci nesil küresel grafitli dökme demir sınıfları ve beklenen minimum dayanım ve uzama değerleri Çizelge 1.1.'de sunulmaktadır.

Çizelge 1.1. EN 1563 Standardına göre et kalınlığı 30 mm ve altı test bloklarının mekanik özellikleri (koyu renk ile yazılı malzemeler ikinci nesil sfero dökme demir olarak bilinen katı çözelti ile güçlendirilmiş ferritik sfero dökme demirlerdir) [5]

MALZEME TANIMI	AKMA DAYANIMI (MPa) Min.	ÇEKME DAYANIMI (MPa) Min.	UZAMA (%) Min.	SERTLİK ARALIĞI (HB)
EN-GJS-400-18-LT	240	400	18	130-175
EN-GJS-450-10	310	450	10	160-210
EN-GJS-450-18	350	450	18	170-200
EN-GJS-500-7	320	500	7	170-230
EN-GJS-500-14	400	500	14	185-215
EN-GJS-600-3	370	600	3	190-270
EN-GJS-600-10	470	600	10	200-230
EN-GJS-700-2	420	700	2	225-305
EN-GJS-800-2	480	800	2	245-335
EN-GJS-900-2	600	900	2	270-360
EN-GJS-800-8	500	800	8	260-320
EN-GJS-900-6	600	900	6	280-340

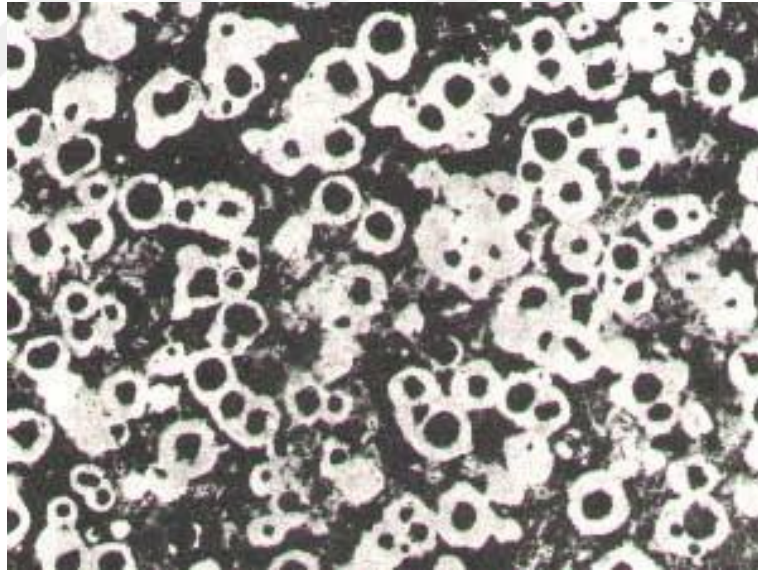
Birinci nesil küresel grafitli dökme demirler, yapılarında genellikle %1,8-2,8 oranında silisyum (Si) içermektedir. İkinci nesil olarak tanımlanan yüksek silisyumlu küresel grafitli dökme demirler ise %2,8-4,5 arasında silisyum içeriğine sahiptir. Yapılan araştırmalar, %4,5'ten fazla silisyum içeriğinin küresel grafitli dökme demirlerin mekanik özelliklerini kötüleştirdiği yönündedir. Özellikle malzemenin kopma uzaması önemli ölçüde etkilenir. %4,5 Silisyum içeriğine kadar malzemenin uzama değerleri istenilen aralıklara ulaşırken; bu sınır aşıldığında uzama değerleri düşmektedir.

2.2.2. Birinci Nesil Sfero Dökme Demirler

20. Yüzyılın ilk yarısının sonunda ortaya çıkan küresel grafitli dökme demirler, bugün çeşitli kaynaklarda *birinci nesil* olarak adlandırılmaktadır. Yaklaşık %2 - %3 arasında silisyum içeren bu birinci nesil dökme demirlerin mikro yapılarına bakıldığında matrisin ferrit, perlit ya da bu ikisinin karışımından meydana geldikleri görülür. Malzemenin

yapısında bulunan perlit, malzemeyi güçlendiren, fakat sünekliğini düşüren bir etki yaratırken, ferrit daha sünek bir malzeme elde etmemizi sağlar [6]. Mangan (Mn), Bakır (Cu) gibi elementler perlitik özellik kazandırırken, Karbon (C), Silisyum (Si) gibi elementler yapıya ferritik özellik kazandırır. Dolayısıyla yapıda bulunan perlit ve ferrit oranları üzerinde oynayarak, üretilen parçanın istenilen sertlik, dayanım ve uzama değerlerini elde etmek mümkün olur.

Birinci nesil küresel grafitli dökme demirlerde mekanik özellikleri optimize etmek için ferrit ve perlit oranı önemlidir. Bu tür dökme demirlerde sık görülen problem yapıda bulunan perlit miktarının sadece kimyasal kompozisyona bağlı değil, aynı zamanda soğuma hızına da bağlı olarak değişmesinden dolayı, farklı kalınlıktaki kesitlerde değişen miktarlarda perlit oluşumudur [28]. Bu sebeple farklı kesit kalınlıklarına sahip bir döküm parçanın yavaş soğuyan kalın kesitlerinde yapıya süneklik kazandıran ferrit oranı artarken, hızlı soğuyan ince kesitlerinde ise daha yüksek oranda sünekliği azaltıcı ancak yapıyı güçlendirici özellikteki perlit oluşumu gözlenir [7].



Şekil 2. 1. Birinci nesil sféro dökme demir mikro yapısı (EN-GJS-500-7)

2.2.3. İkinci Nesil Sféro Dökme Demirler

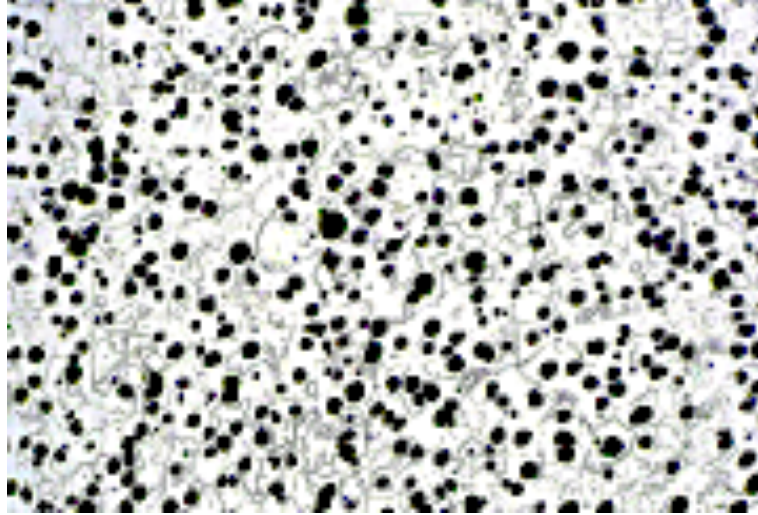
Dökme demir malzemenin matris yapısının homojen olmaması; malzemenin dayanım, süneklik ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin de parça genelinde homojen olmayacağı anlamına gelir. Bu durum bir yandan istenilen mekanik özelliklerin elde edilmesini

zorlaştırırken, diğer taraftan parçaların işlenmesi açısından da sorun yaratmaktadır. Bu aşamada birinci nesil sfero dökme demirlerden daha üstün özelliklere sahip olduğu savunulan ikinci nesil sfero dökme demirler geliştirilmiştir. İkinci nesil sfero dökme demirlerde, çoğunlukla ferritik bir matris yapısı gözlemlendiğinden, üretilen malzemelerin mekanik özelliklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir [7].

İkinci nesil sfero dökme demirlerin mikro yapısında perlit fazı oranının maksimum %5 olmasına izin verilir. Bu nedenle, geri kalan minimum %95'lik ferrit fazı malzemenin nispeten yumuşak ve oldukça sünek bir yapıya sahip olmasını sağlar. Yeni nesil sfero dökme demirlerin avantajları arasında, yüksek uzama değerlerinin yanı sıra yüksek dayanım değerleri de belirtilmelidir. Matris yapısının çoğunlukla ferritik olması nedeniyle, malzemenin yüksek sünek özellikte olması sağlanırken, katı çözelti sertleşmesi (*solid solution strengthening*) adını verdiğimiz işleyiş ile de yüksek dayanım değerlerinin elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Bu nedenle ikinci nesil sfero dökme demirler; çeliğe yakın mekanik özelliklere sahip olan, ancak; bu mekanik özelliklerin elde edilebilmesi için uzun süren ısıtma işlemlere gerek duyulmadan üretilen ve bu nedenle de ucuz maliyetli olmalarından ötürü son yıllarda döküm sektöründe yüksek ilgi gören malzemeler olarak öne çıkmaya başlamışlardır [7].

İkinci nesil sfero dökme demirlerin avantajlarını öne çıkaran en önemli element silisyum olarak belirlenmektedir. Kimyasal kompozisyonda bulunan yüksek silisyum nedeniyle, benzer seviyede uzama sergileyen birinci nesil sfero dökme demirlere kıyasla ikinci nesil sfero dökme demirler, daha yüksek dayanım değerlerine sahiptirler. Katı çözelti sertleşmesi, dökümü yapılan parçanın akma dayanımının da artmasına yol açmaktadır. Yapıda bulunan yüksek silisyumun, malzeme mikro yapısında istenmeyen karbür oluşma eğiliminin de önlenmesinde önemli olduğu belirtilmektedir [8]. Yüksek silisyum miktarının sağladığı bir diğer avantaj ise, Fe-C denge diyagramındaki ötektoid dönüşüm sıcaklığını yukarı çekmesi olarak belirtilir. Bu özelliği ile üretilen parçaların yüksek sıcaklıkta çalışma performanslarında artış görülmektedir [29].

İkinci nesil sfero dökme demirlere ait literatür incelendiğinde, çelik döküm parçalara bir alternatif olarak kullanıldıklarında, bu malzemelerin hem parça ağırlığının, hem de işleme maliyetinin azalmasına sebep olmaları nedeniyle çeliğe kıyasla önemli ölçüde öne çıktıkları belirtilmektedir [8].



Şekil 2. 2.İkinci nesil sfero dökme demir mikroyapısı (EN-GJS-600-10).

Dağlanmış mikroyapı görüntüsünde kürelerin etrafındaki beyaz alanlar yapıya süneklik özelliği kazandıran ferritik matrisi göstermektedir. Yapıya mukavemet kazandıran kürelerin etrafındaki siyah renkli çizgisel perlitik yapı miktarı oldukça azdır (~%2).

2.3. Katı Çözeltiliyle Sertleştirilmiş Ferritik Sfero Dökme Demirler

Sfero dökme demirlerin dayanımını arttırmak için ferrit/perlit oranıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde; malzemenin sertliği (dayanımı) ve uzaması arasında bir tercih yapmak zorunda kalındığı görülmektedir. Çizelge 1.1 incelendiğinde, EN 1563 standardında 400 MPa dayanıma sahip malzemenin uzaması %15 iken, dayanımı artırıp 500 MPa'a çıkarttığımız zaman malzemede görülecek olan uzama değeri % 7'ye düşmektedir; malzemenin dayanımını artırdıkça, sünekliği olumsuz etkilenmektedir.

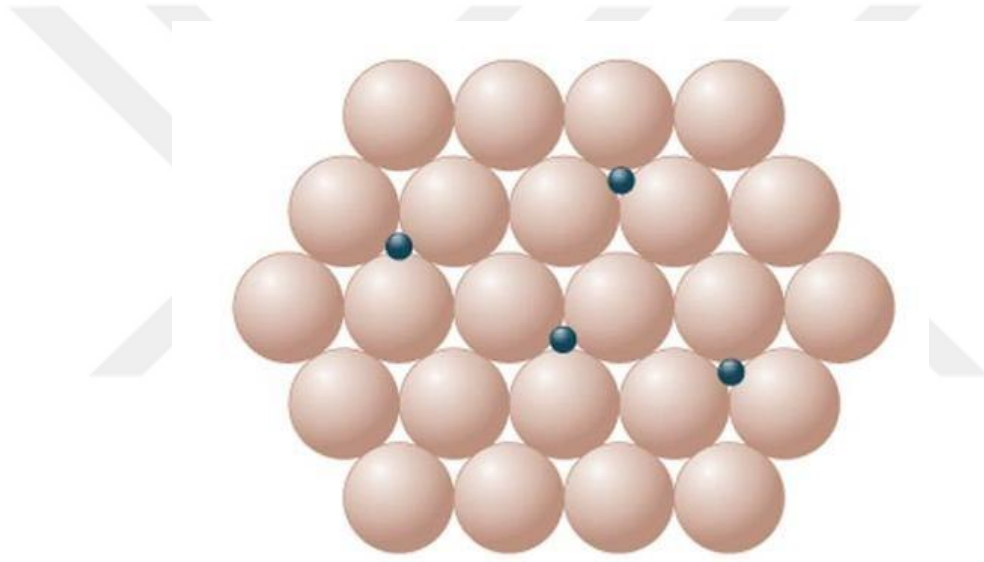
Katı çözeltili sertleşmesi tekniği bize malzemenin dayanımını arttırmanın sadece perlit miktarını arttırmakla ilişkili olmadığını göstermektedir. Katı çözeltili sertleşmesi ile ferritik matrisi güçlendirerek dökme demirin dayanımını arttırırken, sünekliğinin de artması sağlanabilmektedir [7].

2.3.1 Katı Çözeltili Sertleşmesi

Katı çözeltili sertleşmesi, kristal yapıya sahip metal ve alaşımları güçlendirmek için faydalanılan mekanizmalardan bir tanesidir. Mekanizmanın genel amacı; malzemeyi meydana getiren atom düzlemlerinin birbirini üzerinde kaymasını sağlayan dislokasyon

hareketlerinin engellenmesidir. Dislokasyon hareketlerinin engellenmesi yani atom düzlemlerinin birbiri üzerinde kayma becerisinin kısıtlanması kristal yapıya sahip metal ya da alaşımı güçlendirir [7].

Katı çözelti sertleşmesinde atom düzlemlerinin kaymalarını engellemek için farklı atomlardan faydalanılır. Bir malzemeyi meydana getiren atomlardan farklı bir atomu kristal yapı içerisine soktuğumuz zaman, bu farklı atomun boyutları malzemenin genelinden farklı olduğundan, atom düzlemlerinin kusursuzluğu bozulmuş olur. Bu kusur nedeniyle hem atom düzlemlerinin birbirleri üzerine kayması zorlaşır yani akma dayanımı artar, hem de kaymaya devam edebilmeleri için uygulanması gereken kuvvet miktarı yani çekme dayanımı yükselir [7].



Şekil 2. 3. Bir katı çözeltinin temsili gösterimi

Yeni nesil sfero malzemelerde katı çözelti sertleşmesi işlemi, sıvı dökme demire silisyum ekleyip çözünmesinin sağlanması ve ardından katılaşma sırasında silisyum atomlarının katı metal örgüsü içinde tamamen çözünmüş olarak kalmalarıyla sağlanır. Elde edilen bu yapıya, metalürji terminolojisinde katı çözelti denilmektedir. Silisyumun katılaşma sırasında tekrar birleşip katı içinde silisyum adacıkları oluşturmaları katı çözelti oluşumuna engeldir ve bu istenmeyen bir durumdur.

2.3.2. Silisyumun Mekanik Özelliklere Etkileri

Silisyum (Si), grafit yapıcı özelliği sayesinde grafit yapıların malzeme içerisinde oluşumuna destek veren ve ötektik katılaşma sırasında gözlenen aşırı soğuma

miktarını düşüren ferrit yapıcı bir elementtir [28]. Grafit oluşumu, malzeme içerisinde karbon elementlerinin bir araya gelerek kümelenmeleridir. Si, grafit oluşumunu desteklediği için, matristeki dağınık haldeki karbonların bir araya toparlanmalarını sağlamakta ve dolayısıyla da mekanik olarak dayanıklı ferritik bir yapı elde edilmesini kolaylaştırmaktadır [10]. Silisyumun bahsedilen ferrit yapıcı etkisi nedeniyle, Çizelge 1.1’de sunulan ve üstün özellikleri ile öne çıkan EN-GJS-600-10 kodlu dökme demir malzeme gibi yüksek miktarda Si içeren katı çözelti ile sertleştirilmiş sfero alaşımlarda, tamamen ferritik bir yapı oluştuğu görülmektedir.

Katı çözelti ile sertleştirilmiş sfero dökme demirlerin bir diğer özelliği ise, sertlik değerlerinin parçanın kesit kalınlığına bağlı olarak değişmiyor olmasıdır. Parça genelinde ferritik homojen bir yapı hakim olduğu için, kesit boyunca sertlik değerlerinde belirgin değişimler gözlenmez. Yapıya mukavemet kazandıran perlitik yapı, sadece perlit yapıcı elementlerin (bakır, mangan vb.) varlığına bağlı değildir; aynı zamanda soğuma hızına ve kesit kalınlığına da bağlıdır [28]. Bu sebepten dolayı parça genelinde homojen bir sertlik dağılımı elde etmek güçtür. Katı çözelti ile sertleştirilme işlemi sayesinde, homojen bir sertlik dağılımı elde etmek mümkün olabilmektedir [29].

Katı çözelti ile sertleştirilmiş sfero dökme demirlerde, özellikle silisyum elementinin hem dayanımlı hem de sünek malzemeler elde etmek hususunda önemli olduğu belirtilmişse de, aynı zamanda karbon, mangan ve diğer eser elementlerin de miktarlarının metal bileşiminde kontrol altında tutulması gerekmektedir.

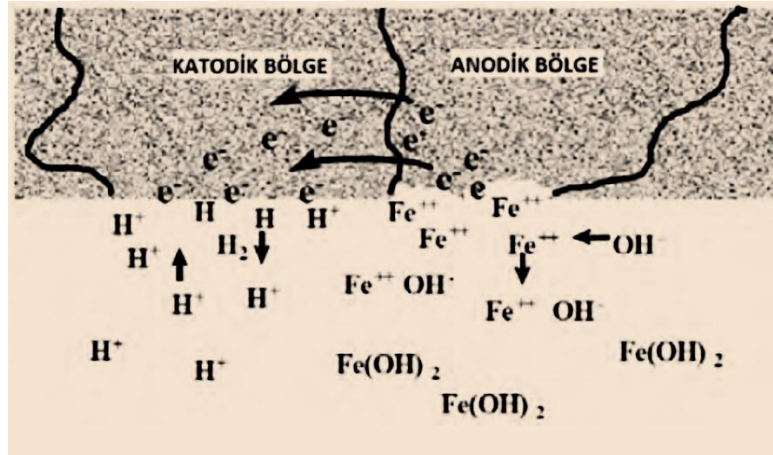
2.4. Metallerin Korozyonu

Kimyasal/elektrokimyasal etkilere bağlı olarak metal malzemelerde bozunum veya hasar meydana gelmesi olayına korozyon denir. Her yıl, endüstride korozyon problemlerinden dolayı oldukça yüklü maliyetler ortaya çıkmaktadır. Bu problemin önüne geçmek için yeni ve farklı ürünler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Aşağıda korozyon hakkında genel bilgiler sunulmaktadır.

İçinde su bulunan (atmosfer, toprak, su ve her türlü sulu çözelti) ortamlarda meydana gelen korozyona sulu ortam korozyonu denir. Suyun kararlı olmadığı yüksek sıcaklıklarda, metallerin gazlarla kimyasal reaksiyona girmeleri sonucunda meydana gelen korozyon ise kuru korozyon veya yüksek sıcaklık korozyonu olarak bilinir. Sulu ortamlarda (atmosfer,

toprak, su ve her türlü sulu çözeltilerde) metallerin yüzeyinde değişik kalınlıkta su filmi oluşur. Oksijen gazı atmosferle temas eden her çeşit sulu ortam içerisinde çözünür. Su içinde çözünen oksijen gazı metal yüzeyinde elektron alarak iyonik hale dönme eğilimi gösterir. Eğer bu indirgenme reaksiyonu için gerekli elektronlar metal tarafından sağlanırsa, elektronlarını oksijene vererek oksitlenen metalin atomları iyon haline geçer ve sonuçta metal kimyasal değişime uğrar [11]. Bu değişim neticesinde;

- Metal atomları, iyonik halde yüzeydeki su filmine geçerek metal yüzeyinde bir çözelti ortamı oluşturur.
- Metal atomlarının pozitif yüklü iyonlar haline dönüşümleri esnasında açığa çıkan elektronlar oksijenin (O_2) hidroksil (OH^-) iyonu haline dönüşmesine neden olur.
- İyonların sulu çözelti içerisindeki hareketi sayesinde metal yüzeyde adeta bir elektrokimyasal hücre çevrimi oluşur; metal yüzeyde anot ve katot gibi davranan elektrot bölgeler oluşmuş ve bir korozyon hücresinin oluşumunu tamamlamıştır. Korozyonun meydana gelmesi için korozyon hücresinin çevriminin kesintisiz çalışması gerekir [11].



Şekil 2. 4. Korozyon hücresi şematik gösterimi: Demir (Fe), yüzeyinde mikroskobik anodik ve katodik bölgelerin oluşumu ve sonrasında yaşanan korozyon gösterilmektedir.

Korozyon olayında çözünmenin meydana geldiği bölge (anot) ile indirgenmenin meydana geldiği bölge (katot) birbirinden ayrı ise metalin yalnız anot bölgesi çözünür. Bu durumda bölgesel veya tercihli korozyon meydana gelir. Bu korozyonun meydana geldiği korozyon hücresine makrokorozyon hücresi denir. Pek çok gerçek uygulamada karşılaşılan korozyon

hücrelerinin büyük bir kısmı makrokorozyon hücresi, korozyonun şekli ise bölgesel korozyondur [11].

Bazı durumlarda ise malzeme yüzeyinde bulunan atomik boyuttaki kısımlar, hem anot hem de katot gibi davranabilir. Bu durumda, metalin yüzeyi homojen olarak çözünür. Bu tip korozyonun meydana geldiği korozyon hücresine mikrokorozyon hücresi denir ve aşınma yüzeyin bütününde gözlenir.

Korozyon birbiri ile elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bu bölgelerden daha az reaktif olanının yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelirken, daha aktif olan diğer bölgede ise (anot) çözünme meydana gelir. Bu potansiyel farkı;

- Malzeme içerisindeki yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıkları nedeniyle,
- Farklı iki metal veya alaşımın temas etmesi nedeniyle veya
- Katodik olarak indirgenmiş bileşenlerinin metalin farklı bölgelerinde farklı oranlarda bulunmasıyla oluşabilir [11].

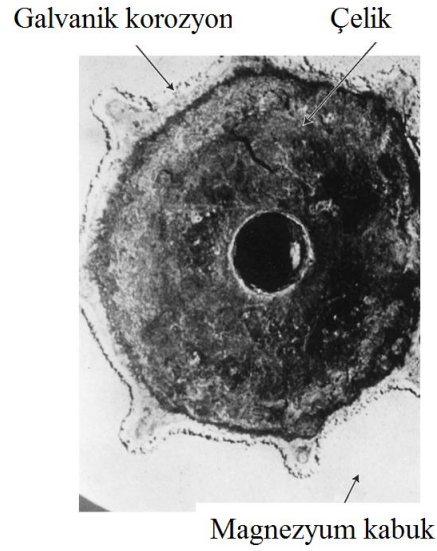
2.4.1. Korozyon Türleri

2.4.1.1. Homojen Dağılımlı Korozyon

Metal yüzeylerinde birbirine yakın konumda bulunan mikroanot ve mikrokotot bölgeleri arasındaki elektrokimyasal etki ile meydana gelir. Korozyon hızı hemen hemen her yerde aynıdır. Bu tür korozyon genelde atmosfere açık yerlerde veya homojen ortamlarda bulunan alaşımsız çelikler, az alaşımlı çelikler, çinko, galvanizli çelikler ve belirli oranlarda bakır ve alaşımlarında görünür [11].

2.4.1.2. Galvanik Korozyon

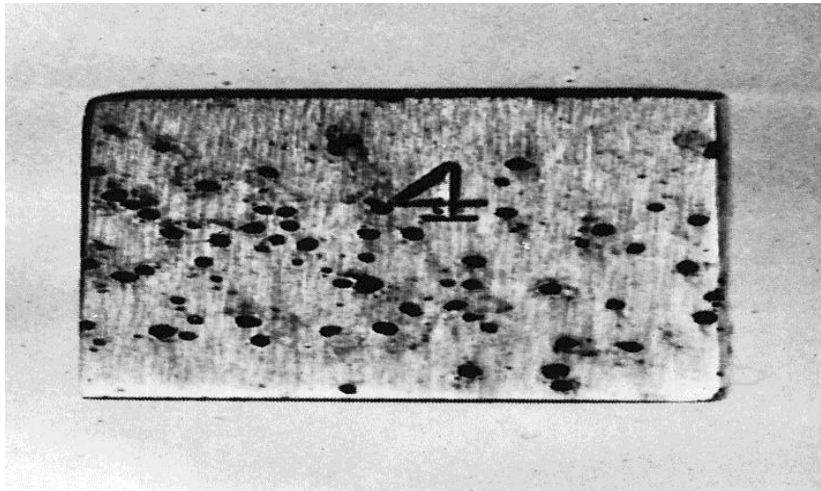
Bu tip korozyon , korozyon ortamında birbirine temas eden farklı türden metal veya alaşımların temas yüzeylerinde meydana gelir. Aktif olan metalde korozyon hızlıyken, daha az reaktif olan metallerin korozyonu yavaştır veya hiç yoktur.



Şekil 2. 5. Çelik malzemeyi çevreleyen magnezyum metalinde meydana gelen korozyonun görünümü [11].

2.4.1.3. Çukurcuk Korozyonu

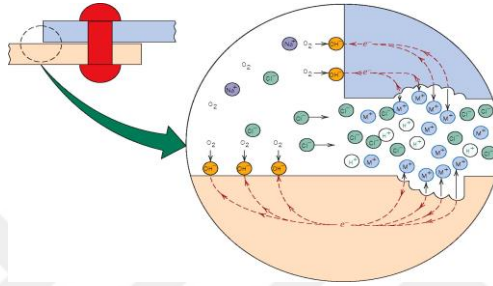
Metal malzeme yüzeyinin bazı bölgelerinde çukurcuk oluşumuna neden olan korozyondur. Çukurcuk korozyonuna uğrayan malzemeler delinerek kullanılamaz hale gelir. Ayrıca çukurların dibinde meydana gelen gerilme yığılmaları malzemelerin çatlamasına yol açabilir. Çukurcuk korozyonu, genellikle klor ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda görülür. Deniz suyu çukurcuk korozyonu için uygun bir ortamdır. Ortamın hareketli oluşu korozyonu yavaşlatırken, durgun ortamlar hızlandırır [11].



Şekil 2. 6. Asit-klor ortamında bulunan 304 kodlu paslanmaz çelikte çukurcuk korozyonun oluşumu [11].

2.4.1.4. Aralık Korozyonu

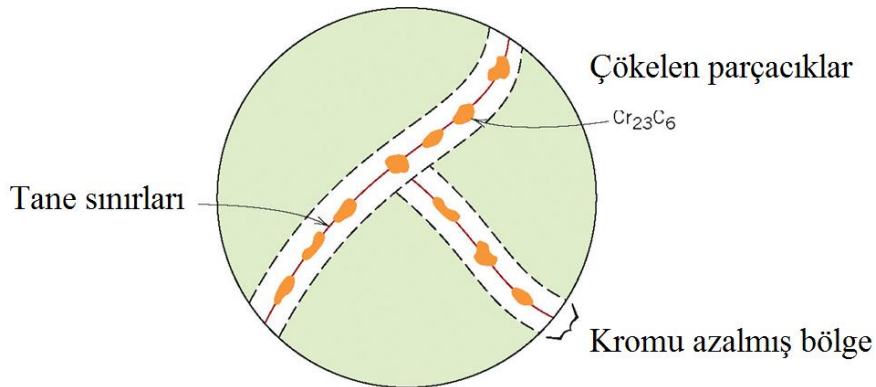
Korozyon olayının belirli dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan bozulma türlerinden biri de aralık korozyondur. Malzeme bulunan farklı yapıdaki sistemlerdeki dar aralıklarda meydana gelen korozyon türüdür. Oksijen bakımında fakir olan aralık anot, oksijence zengin olan aralık dışındaki bölge ise katot görevi yapar. Dolayısıyla korozyon anot olarak görev yapan aralıkta oluşur. [11]



Şekil 2. 7. Aralık korozyonu şematik gösterimi [11].

2.4.1.5. Taneler Arası Korozyon

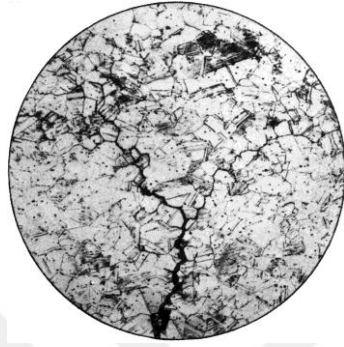
Korozyon olayının malzemenin tane sınırlarına yakın bölgelerinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan korozyondur. Bu korozyon metal veya alaşımların bölgesel sınırlarıyla diğer bölgeleri arasında bir gerilim farkının meydana gelmesi sonucunda ortaya çıkar. Tane sınırları tercihli olarak korozyona uğrar.



Şekil 2. 8. Taneler arası korozyon şematik gösterimi [11]

2.4.1.6. Gerilmeli Korozyon

Gerilme ve korozyon etkisiyle metal malzemelerde meydana gelen bozunma olarak tanımlanır. Bu korozyon tane sınırlarında çatlak oluşturarak malzemelerin dayanımlarını azaltır. Gerilmeli korozyon, korozif ortamda bulunan metal malzemelerde çekme gerilmesinin etkisiyle çatlak oluşması ve ilerlemesi şeklinde meydana gelir.[11]



(a)



(b)

Şekil 2. 9. (a) Gerilmeli korozyon sonucu taneler arasında oluşan çatlak ve (b) malzemedeki görüntüsü

2.4.2. Korozyonun Önlenmesi

Krom içerikli bileşikler, geçmiş yıllardan beri etkili pas önleyici kaplamalar olarak kullanılmışlardır. Ancak, çevre ve sağlık alanlarında yarattıkları kimi kaygılar nedeniyle, krom içerikli bileşiklerin antikorozyf kaplamalarda kullanımı günümüzde azalmış, yerine biyolojik ve ekolojik tehlikelere yol açmayacak alternatif malzemeler geliştirilmiştir.

Aşağıda korozyonu önlemeye yönelik olarak uygulanabilecek stratejiler kısaca sıralanmıştır:

1. Saf metal kullanma: Homojen olmayan kısımlar en aza indirilir. Bu durum, korozyonu yavaşlatacak bir unsur gibi görünse de, pratikte pek çok uygulama için saf metal kullanımı uygun değildir.
2. Alaşım elementi katma: Alaşım elementleri kararsız fazları kararlı hale dönüştürerek korozyonu önleyebilir. Bazı alaşım elementleri yüzeylerde kararlı oksit filmleri oluşturarak malzemelerin korozyon direncini arttırabilir. Örneğin çeliğe katılan titanyum ve kolombiyum karbonu bağlayarak kararsız karbür

oluşumunu azaltır. Ancak yine de bu strateji kalıcı bir antikoroziif etkiyi garantilemez ve pratikte her metalik uygulama için uygun olmayabilir.

3. Isıl İşlem: Döküm parçalarında oluşan segragasyonlar homojenleştirme, çözündürme veya ısı stabilizasyon işlemleri ile homojen hale getirilebilir. İç yapıları daha homojen hale getirilmiş bu yapılar, korozyona karşı daha dirençli olurlar. Ayrıca soğuk şekillendirilmiş parçalara gerilme giderme tavı uygulayarak bu parçaların korozyon direnci arttırılabilir.
4. Uygun Tasarım: Elektromotif kuvvet serisinde (galvanik seri) birbirine uzak elementler arasında temastan kaçınılmalıdır. Ayrıca malzemenin köşe ve kenarların korozyona daha açık olduğu bilinen bir gerçektir. Keskin köşe ve kenarlarda antikoroziif kaplamaların tutunması çok daha zordur; bu nedenle yuvarlak hatlı tasarımlar korozyonun geciktirilmesinde etkin olabilir.
5. Anodik Koruma: Korozyona uğrayan metalin galvanik seride kendisinden daha aktif tarafta yer alan bir metal ile birleştirilmesi yoluyla korozyon direnci arttırılabilir. Bu amaçla, genellikle anot olarak çinko ve magnezyum kullanılır.
6. Katodik Koruma: Anot olarak karbon, grafit veya platin gibi soy metaller kullanılır. Anoda bir gerilim kaynağı ile doğru akım verilir ve korunacak malzeme katot yapılır. Bu yolla korozyon azaltılır.
7. Korozyon Önleyicisi Kullanma: Bu maddeler metal yüzeyinde bir tabaka oluşturarak korozyonu geciktirir veya önler. Bu tür malzemelere antifiriz örnek olarak verilebilir.
8. Yüzey kaplama: Metal (nikel, krom, çinko gibi) veya metal olmayan (boya veya polimerler gibi) malzemelerin metal yüzeyine ince bir tabaka şeklinde kaplanması ile korozyon önlenabilir.

Bu tez çalışmasında, metal yüzeyde korozyonun önlenmesi amacıyla yüzeyler polimerik bir tabaka ile kaplanacaktır. Bu yaklaşım, yukarıda sayılan stratejilerden 8. maddede bahsedilen yöntemle uymaktadır. Bu nedenle aşağıda bu yöntemle dair detaylı bilgi sunulmuştur.

2.5. Metal Yüzeylerin Polimerik Malzeme ile Kaplanması

Metal yüzeylerinde yaşanan korozyonun önlenmesine yönelik olarak yeni polimerik kaplama malzemelerinin geliştirilmesi, gerek akademik gerekse endüstriyel düzeyde

yürütülen araştırmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Metalik yüzeyler üzerindeki polimerik kaplamalar, sadece metal ve dış çevre arasında etkili bir bariyer oluşturup korozyonu önlenmekle kalmazlar. Polimerik kaplamalar ayrıca, elektromanyetik kalkanlama, anti-statik etki, hidrofobik yüzey özellikleri gibi farklı ihtiyaçlarında eşzamanlı olarak karşılanması noktasında da benzersizdirler. Polimerik kaplamalar, pek çok farklı organik/inorganik malzeme ile yüksek uyumluluk gösterebilmeleri nedeniyle hibrit yüzey kaplamalarının hazırlanmasına imkan tanırırlar. Pigmentlerle karışabilirlikleri, pek çok endüstriyel ürünün vazgeçilmezi olan estetik gereksinimlerinde karşılanmasına olanak tanır [17].

Metalik yüzeye uygulanan polimerik bir kaplama, genellikle O_2 ve H^+ gibi agresif türlere bağlı yürüyen korozyona karşı etkin bir engel oluşturur. Ancak, polimerik kaplamalar ile kalıcı olarak korozyonun önlenebileceğini söylemek pek çok durumda mümkün değildir; çünkü kaplamalarda oluşan küçük çizikler ya da darbeler, aşındırıcı türlerin metalik alt-tabakaya saldırmalarına izin veren ağ geçitlerine yol açabilir. Böylece lokal korozyon oluşabilir. Lokal korozyonlar ise kaplama altından ilerleyerek, kaplamanın kalkmasına ve böylece yavaş ama etkin bir şekilde korozyonun ilerlemesine sebep olabilir[19].

Korozyonu önlemek için kullanılan polimerler arasında en başta epoksi reçineler gibi termoset yapıları bulunur [18]. Son zamanlarda poliestерlerin antikoroziф malzeme olarak kullanımı artış göstermiştir [17]. Ayrıca polianilin, polipirol ve politiofen gibi metalik yüzeyler üzerinde metal oksit oluşumunu önleyici tabakalar oluşturan gelişmiş antikoroziф polimerik kaplamalar da bulunmaktadır [20]. Korozyona karşı ikinci bir savunma hattı olarak, çeşitli nano ölçekli inorganik katkı maddeleri, bir dizi organik-inorganik hibrit antikoroziф kaplama yapısının oluşturulmasında kullanılmıştır. Çeşitli polimer matrislere dahil edilen kil gibi nano-yapıların, yüksek düzlemsel mukavemetleri ve sertlik göstermeleri nedeniyle polimerik kaplamaların antikoroziф özelliklerini arttırdıkları gösterilmiştir. Bu tür polimerik nanokompozitlerinin korozyon önleyici olarak kullanımları son yıllarda hız kazanmıştır [19].

2.5.1. Epoksi Reçineler

İyi elektriksel, ısı ve kimyasal direnç göstermeleri, şekillenme sonrası sertleşme sırasındaki büzölmelerinin düşük olması ve çeşitli yüzeylere yapışabilmelerinin kolaylığı

gibi özelliklerine bağlı olarak, epoksi reçineler geçmişten günümüze antikorozyif yüzey kaplamalarında en yaygın kullanılan polimerik malzemelerdir. Ancak doğru karışımı hazırlama zorluğu ve sağlık açısından oluşturdukları riskler epoksi reçinelerin temel dezavantajları arasında yer alır [13].

Epoksi reçineler kürleşme reaksiyonları sonrası bir tür termoset polimer halini alırlar. Termoset polimerler en basit tanım olarak; kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan polimerlerdir. Uygun bir çapraz bağlayıcı ajan (sertleştirici) varlığında yürüten kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon esnasında, büyüyen polimer zincirleri arasında kovalent çapraz bağlar oluşur. Bu çapraz bağların yarattığı molekül ağı başta eriyebilen ve çözünebilen bir madde olan reçineyi, polimerizasyon sonunda erimeyen ve çözünmeyen bir polimer haline getirir. Bu maddeler boyutsal bir kararlılığa sahiptir ve darbe dirençleri yüksektir [12]. Literatürde, pek çok farklı yöntemle epoksi reçinelerin sentezlenebildiği görülmektedir. Bunlardan en yaygınlarından biri tez kapsamında kullanılan bisfenol-A diglisidil eter (BADGE) yapısının kürleştiriciler (genellikle amin yapısındaki çok fonksiyonlu monomerler) varlığında kondenzasyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilir.

Geleneksel kondenzasyon reaksiyonlarının yanı sıra, UV- başlatıcılı radikalik polimerizasyon mekanizması ile de epoksi polimerler sentezlenmiş ve takip eden kürleşme reaksiyonları ile termoset reçine yapıları elde edilmiştir [13]. Doğal yağ yapılarının kullanımı ile de farklı epoksi yapılarının sentezlenebildiği literatürde görülmektedir [13].

Epoksi reçinenin oluşum prosesinde kullanılan genellikle çoklu fonksiyonel amin, alkol ya da anhidrit yapısındaki monomerler kürleşme ajanı (veya sertleştirici) olarak anılırlar. Epoksi kürleşme ajanları, epoksi reçine kürleşme reaksiyonunu yönlendirir ve kontrol eder. Kürleşme prosesinde epoksi reçine oluşumu sırasında geri dönüşümü olmayan değişiklikler meydana gelir. Kürleşme ajanları genellikle aminler ya da anhidritlerdir. Farklı katalitik kürleşme ajanları da kullanılmaktadır [13]. Bu sertleştiriciler, alifatik aromatik veya sikloalifatik yapıda olabilmektedirler ve diğer monomerik birimin epoksi halkalarına nucleophilik katılma reaksiyonları yoluyla bağlanırlar.

Epoksi reçineler korozyona karşı dayanım alanında çok geniş kullanıma sahiptir. Kolay uygulanabilirlik, mükemmel çözücü ve kimyasal direnç, yüksek tokluk, kürleşme sırasında düşük büzülme özelliği, mekanik direnç, yüksek yapışma özelliği gibi üstün özellikleri

nedeniyle epoksi kaplamalar, hem geleneksel uygulamalarda hem de yeni nesil pek çok yüzey muamelesinde sıklıkla kullanılmaktadırlar [14].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

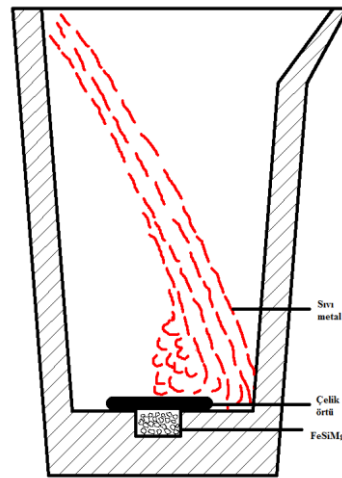
3.1. EN-GJS-600-10 Sfero Dökme Demir Malzemenin Üretimi

3.1.1. Ocak Hazırlığı

Tez kapsamında hazırlanan metalik numunelerin üretimi Akpınar Döküm ve Makine Sanayi A.Ş.'de yapılmıştır. Asidik astarlı ocağın hazırlığında saf sfero piki, alaşım elementleri az olan sfero malzeme döngüleri ve çelik hurda kullanıldı. Ocak, yaklaşık 1400-1550 °C aralığındaki bir sıcaklık değerine kadar ısıtıldı. Ocak hazırlığında ergitilmiş madenin; Karbon, Silisyum ve Mangan oranları esas alınarak, gerekli oranlarda aşılama yapıp uygun sıcaklıkta (1400-1550 °C) döküm işlemi gerçekleştirildi. Yapılan dökümler sonrası yürütülen analizler neticesinde, metalik alaşımların üretiminde uygun döküm süresinin 7 dakika olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle tüm dökümler bu sıcaklık ve süre değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Dökümü gerçekleşen tüm parçalardan alınan numunelerin mekanik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

3.1.2. Küreselleştirme ve Aşılama

Bu tez çalışmasında üretilen numuneler için, FeSiMg aşılama yöntemi olarak *sandviç yöntemi* kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, FeSiMg aşısı sandviç tip potanın dibinde bulunan cebe yerleştirilir. Magnezyumun buharlaşma süresini azaltmak için FeSiMg üzerine çelik örtü konulmuştur. FeSi örtü konulup ardından sıvı metal döküm potasına verilmiştir. Döküm işlemi maksimum 7 dakika sürede tamamlanmıştır.



Şekil 3. 1. Aşılama çalışmalarında kullanılan *Sandviç Yönteminin* şekilsel gösterimi [15].

3.1.3. Mikroyapı Analizleri Mekanik Testler İçin Numune Hazırlama

Üretilmiş numunelerin mekanik ve mikroyapı özelliklerini inceleyebilmek için standartlara uygun numuneler hazırlamak gerekmektedir. İlk olarak; EN 1563 standardına uygun, ayrı dökülmüş test bloklarından alınan, et kalınlığı 30 mm ve altı numuneler abrasive kesme cihazında istenilen boyutlarda, yüzey aşınmasını engellemek için 600 kum zımpara özelliğindeki kesici taş ile kesildi.



Şekil 3. 2. Abrasive Kesme Cihazı

Kesilen numunelerin 3000 kg'lık yük altında gösterdiği mukavemet değeri Brinell sertlik ölçüm cihazında test edildi.



Şekil 3. 3. Brinell Sertlik Ölçüm Cihazı

Sertlikleri ölçülen numunelerin sertlik değerleri Brinell (HB) cinsinden kaydedilmiştir. Tez kapsamında üretilen EN-GJS-600-10 kodlu malzemenin sertlik değerleri EN 1563 standardına göre Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi 200-230 HB aralığında olmalıdır.

EN-GJS-600-10 sfero dökme demir malzemelerin mikroyapı incelemeleri için abrasive kesme cihazında kesilen numunelere zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanarak mikroyapıları incelendi.



Şekil 3. 4. Zımparalama ve Parlatma Cihazı

Abrasive kesme cihazında kesilen numunelerin yüzeyi, cihazda kullanılan taşın aşınmayı engelleme özelliğinden dolayı 600 kum zımparalama özelliğindedir. Bunun üzerine 800 kum ve 1000 kumluk zımparalama işlemleri uygulanmıştır. Parlatma işlemi; elmas keçe üzerine sıkılan 1 μ m elmas solüsyonu ile parlatılmış ve numuneler mikroskopta incelenmeye hazır hale getirilmiştir.

3.2. Kimyasal Yapı Analizi

Döküm işlemi tamamlanmış EN-GJS-600-10 küresel grafitli dökme demir malzemenin nihai kimyasal analizleri 16 elementin ölçümünün yapılabilmesi amacıyla spektroskopik olarak yürütülmüştür. Bu amaçla OBLF marka emisyon spektrometre cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz argon atmosferinde örnek ve karşı elektrot arasında yüksek enerjili bir kıvılcım ile plazma oluşturur. Bu esnada örnekten yayılan emisyonun ölçülmesi ile numunede bulunan tüm kimyasal elementlerin eşzamanlı kantitatif analizi gerçekleştirilir. Cihazla C, P, S, O veya N gibi metal olmayan bir dizi elementin yanı sıra, tüm metaller ve semimetallerin tespit edilmesi mümkündür. Kimyasal analiz neticesinde, metal malzemelerin yapısında bulunan 16 elementten istenen mekanik ve mikroyapı özelliklerinin elde edilmesinde bilhassa önemli olan C, Si, Mn, Mg elementlerinin miktarları karşılaştırılmalı bir şekilde sunulmuştur (Çizelge 4.2.). Yapının temel bileşeni olan Fe hariç geriye kalan 11 elementin toplam yüzdesi ise diğer elementler olarak belirtilmiştir. Temel elementler dışındaki elementlerin ne oldukları ve miktarları tez kapsamında elde edilen sonuçların izinsiz kullanımının engellenmesi amacıyla gizli tutulmuştur.



Şekil 3. 5. Kimyasal analizlerin yapıldığı OBLF marka emisyon spektrometre cihazı

3.3. Mikroyapı Analizi

Numunelerin sf34 optik elektron mikroskobu analizleri; Akpınar Döküm ve Makine Sanayi A.Ş.'de Olympus marka mikroskop ile yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri; Zeiss marka Evo LS15 model SEM cihazı ile Atılım Üniversitesi Metal Şekillendirme ve Mükemmeliyet Merkezi'nde yapılmıştır. Numunelerin X-Işını Kırınımı (X-RD) analizleri, GNR marka APD 2000 PRO X-RD Cihazı ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde yapılmıştır.

3.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

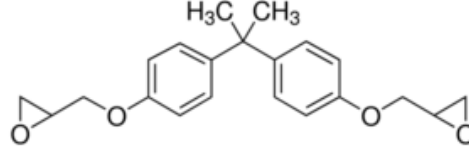
Numunelerin mekanik analizleri KOSGEB laboratuvarlarında yapılmıştır. Numuneler TS EN ISO 6892-1 standardına uygun olarak hazırlanmıştır. Deneyler Zwick Roel Z250 çekme testi cihazında TS EN ISO 6892-1 standardına göre yapılmıştır. Numunelere yaklaşık 45 kN kuvvet uygulanmıştır.

3.5. Metal Yüzeylerinin Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Epoksi Reçinesi Oluşumu Yoluyla Modifikasyonu

3.5.1. Kullanılan Malzemeler

- *Bisfenol-A diglisidil eter (BADGE) – $C_{21}H_{24}O_4$, 340.41 g/mol*

Epoksi reçinelerin elde edilmesinde en yaygın kullanılan organik bileşiklerden biri, bisfenol-A diglisidil eter (BADGE)'dir (Şekil 3.6). BADGE yapısında bulunan iki epoksi halkası nedeniyle, kolaylıkla basamaklı polimerizasyon verme eğilimi gösterir [13].

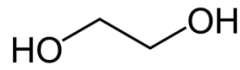


Şekil 3. 6. BADGE'nin kimyasal yapısı

BADGE literatürde pek çok korozyon engelleyici reçine yapısında kullanılan bir bileşiktir. Kıyaslama yapılabilmesi açısından tez kapsamında BADGE, epoksi reçinesi oluşumunda sabit bileşen olarak seçilmiş, kondenzasyon polimerizasyonunun ikinci bileşeni olan, en az iki fonksiyonalliteye sahip alkol ya da amin yapıları ise çeşitlendirilmiştir. Böylece epoksi reçine oluşumu üzerine, endüstriyel terminolojide *sertleştirici* olarak addedilen çoklu fonsiyonelliğe sahip alkol ve amin yapısındaki monomerlerin etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla 5 farklı alkol ve amin yapısı kullanılmıştır. Bunlar; bir -diol, bir -diamin, bir -triamin, bir -tetraamin ve bir de -pentaamin yapısıdır:

- *Etilen glikol (Etan-1,2-diol, EG) – C₂H₆O₂, 62.07 g/mol*

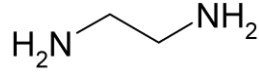
Tez kapsamında kullanılan, di-fonksiyonalliteye sahip ilk sertleştirici bir -diol olan EG'dir (Şekil 3.7). EG, %99.8 saflıkta Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3. 7. Etilen glikol'ün kimyasal yapısı – EG –

- *Etilendiamin (EDA) – C₂H₈N₂, 60.10 g/mol*

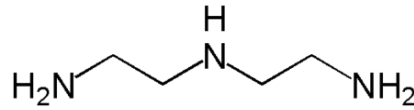
Diamin fonsiyonallitesine sahip EDA (Şekil 3.8), tez kapsamında kullanılan amin yapılarının ilkidir. EDA, %99 saflıkta British Drug Company (BDH) firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3. 8. Etilendiamin'in kimyasal yapısı – EDA –

- *Dietilentriamin (DETA) – $C_4H_{13}N_3$, 103.17 g/mol*

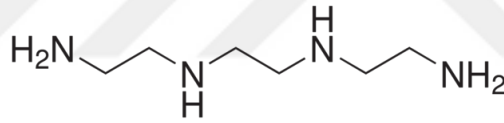
Triamin fonksiyonalitesine sahip DETA(Şekil 3.9), %99 saflıkta Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3. 9. Dietilentriamin'in kimyasal yapısı – DETA –

- *Trietilentetramin (TETA) – $C_6H_{18}N_4$, 146.24 g/mol*

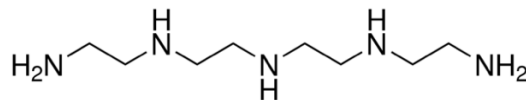
Dört amin fonksiyonalitesine sahip trietilentetramin (TETA) yapısı (Şekil 3.10), $\geq 97.0\%$ saflıkta British Drug Company (BDH) firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3. 10. Trietilentetramin'in kimyasal yapısı – TETA –

- *Tetraetilenpentamin (TEPA) – $C_8H_{23}N_5$, 189.30 g/mol*

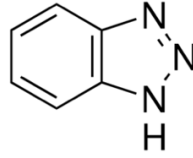
5 amin fonksiyonalitesine sahip TEPA yapısı (Şekil 3.11), savunma sanayinde aktif faaliyet gösteren bir firmadan temin edilmiş olup, yaklaşık $\geq 95.0\%$ saflık değerindedir.



Şekil 3. 11. Tetraetilenpentamin'in kimyasal yapısı – TEPA –

3.5.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Reçine Sentezi ve Metal Yüzeylerinin Kaplanması

Metalik bir yüzeyin korozyon önleyici bir kaplama ile modifikasyonu öncesinde ne şekilde muamele edildiği korozyonu etkileyen önemli bir parametredir [35]. Bu çalışmada, yüzeylere epoksi reçine ile kaplanmadan önce, sırasıyla zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Sonrasında numuneler, kaplama işlemine kadar saf etanol içinde bekletilmiştir. Kaplama öncesi numune yüzeyleri fön makinası ile hızlıca kurutulmuş ve reçine uygulanmıştır. Epoksi reçinelerin elde edilmesinde kullanılan ilk monomer olan, diglisidil eter bisfenol-A (BADGE), tüm reçine yapılarının ortak kimyasal bileşenidir. Endüstriyel terminolojide sertleştirici olarak addedilen ikinci monomer yapısı olan çoklu fonksiyonelliğe sahip alkol ve amin yapıları çeşitlendirilerek kimyasal yapının yüzey modifikasyonuna olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, BADGE'nin miktarı sabit tutularak her bir alkol ve amin türündeki monomerin miktarını değiştirmek suretiyle kimyasal bileşimin etkisi incelenmiştir. Oldukça viskoz olan BADGE, tolüen içinde çözünerek %70'lik (w/v) çözeltisi hazırlanmış, sentezlerde bu çözelti ilk monomer çözeltisi olarak kullanılmıştır. İstenilen miktarda alkol ve amin yapılarının çözeltiye eklenmesini takiben çözelti hızlıca karıştırılmış, homojenleştirilmiş ve metal yüzeylere bir spatula yardımı ile sürülmüştür. Kürleşmenin (sertleşme) gerçekleştiği kondenzasyon polimerizasyonu 70 °C'de etüvde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon 1 saat boyunca sürdürülmüş, bu sürenin sonunda metal yüzeyler etüvden çıkartılmış, oda sıcaklığına kadar açık havada soğutulmuş ve sonra ikinci kat epoksi reçine ile kaplanmıştır. Yüzeyin ikinci kat reçine ile kaplanma işlemi sonrasında kürleşme işleminin tamamlanması için polimerizasyon 17 saat boyunca 70 °C'de etüvde sürdürülmüştür. Polimerizasyon ortamına herhangi bir başka reaktif eklenmemiştir. TEPA ile gerçekleştirilen reçine oluşumu esnasında, yapıya az miktarda korozyon inhibitörü olarak benzotriazole (BTA) eklenmiştir (BADGE:BTA= 1:100 ve 1:300 mol oranında). BTA'nın (Şekil 3.12) epoksi reçine oluşumu esnasındaki reaksiyon üzerine bir etkisinin olmayacağı, ancak reçine matrisinde bulunmasının, *bariyer* özelliklerini arttırabileceği dolayısıyla korozyon direncine olumlu etki yaratabileceği düşünüldüğünden bileşime eklenilmesine karar verilmiştir. BTA benzeri yapıların metal yüzeylerde ince bir tabaka oluşturarak korozyonu engelleyici bir etki gösterdikleri çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [21, 22].



Şekil 3. 12. Benzotriazol (BTA) kimyasal yapısı

Tez kapsamında kullanılan çoklu fonksiyonalliteye sahip alkol ve amin yapısındaki monomerlerin, diğer monomer olan BADGE'ye molce oranları, BADGE:ikinci monomer oranı 2:1, 4:1 ve 8:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Buna göre; 1 gram BADGE kullanıldığında ne kadar ikinci monomerden kullanılması gerektiği TEPA'nın ortamda 4:1 mol oranında bulunduğu reaksiyon koşulu için aşağıdaki örnek hesaplamada gösterilmektedir:

1 gram BADGE için, 4:1 stokiyometrik oranda kullanılacak TEPA miktarı:

$$1g \text{ BADGE} \times \frac{1 \text{ mol DGEBA}}{340.41 \text{ g DGEBA}} \times \frac{1 \text{ mol TEPA}}{4 \text{ mol DGEBA}} \times \frac{189.3 \text{ g TEPA}}{1 \text{ mol TEPA}} = 0.1390 \text{ g TEPA kullanılmalıdır.}$$

Tüm diğer stokiyometrik hesaplamalar benzer şekilde yapılmıştır. Çizelge 4.5.'de referans olarak alınan 1 g BADGE başına eklenen monomer miktarları tüm polimerizasyonlar için sunulmuştur.

3.6. Polimer Kaplamanın Karakterizasyonu

3.6.1. Kaplama kalınlıklarının ölçülmesi

Elcometer marka 0-1500 mikron arası metal malzeme yüzeyi kaplama kalınlığı ölçme cihazı gerçekleştirilen sentezler sonrasında, yüzeylerdeki polimer tabakasının kalınlığının ölçülmesinde kullanılmıştır.

3.6.2. ATR-FTIR Spektroskopisi

Modifiye edilen yüzeylerin yapısal karakterizasyonu için ATR-FTIR Perkin Elmer Spextrum One FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayıricılıkta, 16 tarama sonucunun ortalaması olarak yapılmıştır.

3.6.3. Temas Açısı Ölçümleri

Yüzeylerin su değme açısını ölçmek için Krüss DSA 100 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 10 µL hacimde deiyonize su yüzeylere damlatılmış ve yazılım yardımıyla temas açıları ölçülmüştür.

3.6.3. X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS)

XPS ölçümleri Thermo Scientific K-Alpha cihazı ile yapılmıştır. X-ışınları kaynağı olarak monokromatografik Al K α ışıması kullanılmıştır. Yüzeydeki elementel bileşimin analizi 0 ile 1000 eV bağlanma enerjisi aralığında, 400 µm spot boyutuna sahip x-ışınları taraması ile yapılmıştır. 30 eV geçiş enerjisi (pass energy) kullanılarak yüksek çözünürlüklü C1s spektrumları elde edilmiştir.

3.6.4. Korozyon Testi

Yüzeyleri epoksi reçine ile modifiye edilen metal numunelerin korozyon testleri ASTM B 117 standardı uyarınca JOTUN Boya San. ve Tic. A.Ş. AR-GE laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Test süresi 300 saattir. Uygulanan test, *Tuzlu Su Sisi Testi* olarak bilinen, yaygın kullanılan bir korozyon testidir. Bu teste yönelik deneysel koşullar:

Test Döngüsü:	35 °C Sis 24:00
Çözelti:	5% NaCl çözeltisi (w/v)
pH:	6,5-7,2
Sis biriktirme hızı:	1-2 mL/saat
Spray hava basıncı:	15 psi
Akış hızı:	0,3 litre/saat

Deney düzeneğini oluşturan Tuzlu Su Sisi Test kabini tuzlu suyu püskürtmek için uygun basınçlı hava beslemesi ve çözeltinin depolanacağı besleme haznesi bileşenlerine sahiptir. Örnekler kabine, birbirleri ile temas etmeyecek, bir numune bir başkasının tuzlu su spreyine maruz kalmasını engellemeyecek, her numune püskürtülen tuzlu sisi alabilecek, bir numune üzerinde yoğunlaşan tuzlu su çözeltisinin bir diğer örneğin üzerine damlaması önlenerek şekilde yerleştirilmiştir.

Cihazın tuzlu su haznesi, %5'lik NaCl çözeltisi ile doldurulmuştur. Depo, toplam 120 litre çözelti alabilecek kapasitededir ancak emniyet için yaklaşık 100 litrelik dolum yapılmıştır. Kullanılan tuz, nikel ve bakır gibi safsızlıkları içermemeli ve kuruyken içeriğindeki NaI (sodyum iyodür) oranı %0,1'i, safsızlık toplamı da %0,3'ü geçmemelidir. Bazı tuzlar, bir takım katkı maddeleri içermekte, bunlar da korozyonu yavaşlatıcı etki göstermektedirler. Bu nedenle kullanılan tuzun, verilen kimyasal içeriğine dikkat edilmelidir. Hazırlanan tuzlu su çözeltisinin 35 °C'deki pH değeri, 6,5-7,2 aralığında olmalıdır. Hazırlanan çözelti, besleme haznesine konulmadan evvel filtre edilmeli ya da dekantasyona tabi tutulmalıdır. Tuz çözeltisini, hazneden kabine taşımak ve püskürtmek için kullanılan hava; kuru ve temiz olmalıdır. Havanın partiküller içermesi, tuz sisinin oluşturacağı korozyonda artış yapabilir ve/veya nozül ve vanalarda tıkanmaya sebep olabilir. Uygun basınç, cihazın üzerindeki hava regülatörü vasıtasıyla, 15 psi olarak ayarlanır. Su deposundaki tuzlu su çözeltisi bir pompa vasıtasıyla alınıp nozüle iletilir. Diğer taraftan sıkıştırılmış hava, kabarcıklanma kulesinden geçerek nozula ulaşır. Cihazın altındaki ısıtıcılarla belli sıcaklıkta (35±1 °C) tutulan koroziif çözelti test için konulan malzemelerin üzerine püskürtülür. Cihazın kabarcıklanma kulesinin foksasyonu sıkıştırılmış havayı tuz-su çözeltisiyle doymun hale getirmekle beraber filtre görevi görerek havadaki kirlilikleri ayırmaktır. Kabarcıklanma tankı bünyesindeki ısıtıcı ile suyun sıcaklığını sis çemberindeki sıcaklıktan 12 °C fazla tutar. Tankın içindeki su seviyesi sensör ile kontrol edilmektedir. Sensörün devreye girmesiyle eksilen su miktarının tekrar istenilen seviyeye gelmesi sağlanmaktadır. Kaynatma ünitesinden gelen su buharı sayesinde sis çemberinde 100% bağıl nem oluşur. Cihazın altında bulunan iki adet levha şeklindeki ısıtıcı çemberin sıcaklığını ayarlar. Kullanılan peristaltik pompa yardımıyla tuz çözeltisi sprey nozula iletilir. Çözelti pompalanmadan önce filtreden geçer. Difüzerler ile sis çemberi ısıtıcılarının üzerindeki fiberglas, delikli levhalara (iki adet) giren havanın homojen bir şekilde yayılması sağlanır. Spray nozulun sağ tarafından tuz çözeltisi, sol tarafından ise sıkıştırılmış hava girer. Birbirine karışan tuzlu su çözeltisi ve hava sis oluşturur. Tuzlu su sisi, 15 cm çapındaki bir hunide saatte 1-2 mL çözelti toplanacak şekilde ayarlanır. Aksi belirtilmedikçe test kesintiye uğratılmamalıdır. Deney süresince, devamlı olarak çözelti püskürtülür. Sürekli test, kontroller, süresi biten test panellerinin kabinden çıkartılması ya da biten çözeltinin yenilenmesi gibi zorunlu kesintiler dışında cihazın devamlı çalıştırılması anlamına gelir. Tuzlu Sis kabini yapımında kullanılan malzeme korozyondan etkilenmemelidir. Kabin iç kapağında oluşan damlacıkların test numunelerinin üzerine

düşmesi önlenmelidir. Kabin içindeki numunelerin, nozul önlerindeki yerleşimleri, her numunenin aynı derecede tuzlu sise maruz kalacağı şekilde düzenlenmeli; bu yapılamıyorsa numunelerin yerleri, testin uzunluğuna bağlı olarak birkaç kez değiştirilerek tuzlu sise karşı tutulma düzeyleri eşitlenmelidir.

Tuzlu sis testi, değişken olmakla birlikte genellikle 100 ile 1000 saat arasında sürdürülür. Bu süre içerisinde pas ilerlemesi 3 mm'yi geçerse test aksi belirtilmedikçe sonlandırılır. Test bitiminden hemen sonra, kuru haldeki numuneler, pas ilerlemesi, % blisterleşme (kabarcıklanma değerlendirmesi) ve % yapışma kaybı nitelikleri dikkatle alınarak uzman mühendislerce değerlendirilir ve sonuçlar raporlanır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında yeni nesil küresel grafitli (sfero) dökme demir olarak sınıflandırılan EN-GJS-600-10 kodlu dökme demir malzemesinin üretimi gerçekleştirilmiş ve korozyona karşı direnci epoksi reçine kaplama ile sağlanmıştır. Aşağıda; öncelikle dökme demir malzemenin hazırlanmasına dair sonuçlar sunulmuş, sonrasında yapıların karakterizasyonlarına dair elde edilen veriler tartışılmıştır. En son kısımda ise yüzey modifikasyonu sonrasında korozyonun önlenmesine dair sonuçlar sunulmaktadır.

4.1. Küresel Grafitli Dökme Demir Malzemenin Üretimi

Dökülecek malzeme ne olursa olsun, ergitme işlemlerinin yapıldığı ocakların hazırlığı, kullanılan astar malzemeleri, refrakterler, kullanılan alaşım elementleri, döndüler vb. hazırlanacak olan ergimiş metalin kalitesini belirlemektedir. Buna bağlı olarak dökülecek metal hazırlığı için kullanılan şarj malzemeleri; çelik hurdalar, döndü kullanımı, sfero piki malzeme kalitesi için oldukça önemlidir. Kullanılan çelik hurdaların mangan (Mn), alüminyum (Al), krom (Cr), çinko (Zn) vb. alaşım elementleri içermesi malzemenin mekanik davranışlarında kötü sonuçlar doğurmaktadır. Bu alaşım elementleri eser miktarlarda da olsa yeni nesil sfero dökme demir malzemelerde istenilen mukavemet ve uzama değerlerine ulaşmamızı engeller. Bu nedenle yeni nesil sfero dökme demir malzeme üretiminde kullanılan çelik hurdanın kimyasal kompozisyonundan ve temizliğinden emin olmak gerekmektedir. Bu nedenle ergitme işleminde saflığından emin olunan çelik hurda, sfero pik ve mikroyapı için zararlı olmayan alaşım elementleri içeren döndüler kullanılmıştır.

Malzemenin mekanik ve mikroyapısal özelliklerini olumsuz etkileyen bir diğer husus ise döndü kullanımıdır. Döndü; sfero dökümü yapılmış malzemelerden gelen metal yollukları, fireler olabilir. Katı çözelti ile sertleştirilmiş sfero dökme demirlerde malzeme mikroyapısında maksimum %5 perlit miktarına izin verilmektedir. Malzemenin ana yapısı %95 oranında ferritik olacağı için döndü kullanımları ferritik sfero malzemelerden seçilmelidir (Örneğin; EN-GJS-400-15 ya da EN-GJS-400-18 gibi). Dolayısıyla bu çalışmada; çoğunlukla, ferritik özellikteki EN-GJS-400 sfero malzemeler döndü olarak kullanılmıştır.

1940'lı yıllarda krom tedarikinde sıkıntılar yaşanması üzerine Millis ve arkadaşları aşınma direnci yüksek malzemeler üretmek için farklı alaşım elementlerinin lamel grafitli dökme demir üzerindeki etkisini görmek için bazı çalışmalar yapmış ve magnezyum (Mg) ilavesi ile beyaz dökme demir üretmeyi amaçlamıştır [8]. Ancak yapılan deneyler sonucu magnezyumun mikroyapıdaki lamelleri küreselleştirdiği görülmüş ve mekanik özellikler açısından da daha verimli olduğu kanısına varılmıştır.

Bunun üzerine lamel grafitli dökme demir (gri dökme demir)'in mikroyapısında bulunan grafit şekilleri sivri uçlu lameller halinde olup üretilen döküm parçalarda çatlak etkisi yarattığı kanısına varılarak bu mikroyapıdaki lamellerin sivri uçlarının daha küresel olması gerektiği tespit edilmiştir [8]. Aslında beyaz dökme demir üretmek isteyen Millis ve arkadaşları tesadüf eseri küresel grafitli dökme demiri bulmuştur.

Küresel grafitli dökme demirlere FeSiMg aşılama yapılmasının açık pota yöntemi, daldırma yöntemi, devirmeli pota (konventör) yöntemi, sandviç yöntemi gibi birçok alternatifi bulunmaktadır [15].

Bu tez çalışmasında üretilen numuneler için kullanılan FeSiMg aşılama yöntemi sandviç yöntemi olarak bilinen tekniktir. Bu yöntemde FeSiMg, potanın dibinde bulunan cebe yerleştirilir. Magnezyumun yüksek bir denge buhar basıncına sahip olması, sıvı metal ile reaksiyona girdiğinde çok çabuk buharlaşabileceğini anlamına gelir. Buharlaşma süresini azaltmak için FeSiMg üzerine çelik örtü veya isteğe bağlı FeSi örtü konulup ardından sıvı metal potaya verilir.

Magnezyum aşılama işleminde potaya alınan maden miktarına bağlı olarak kullanılan aşılama verimine göre belirlenen miktarlarda aşılama işlemi yapılmalıdır. Magnezyum aşının miktarının optimum değerden az ya da çok olması istenilen küreselleşmeyi sağlamaz. Az olan magnezyum miktarı dökme demirde küreselliği sağlamazken, çok olan magnezyum miktarı da kürelerin patlamasına sebep olur [15].

Tezin ilerleyen kısımlarında tartışılacak olan mikroyapı analiz sonuçlarına göre, aşılama işleminden sonra kalan % Mg miktarının spektrometre analizlerinde %0,04-0,06 aralığında olması gerektiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla optimum Mg oranı, %0,04-0,06 olarak tespit edilmiştir.

Küresel grafitli dökme demirlerin aşılama işleminde sadece Magnezyum elementi etkin rol oynamamaktadır. Magnezyuma alternatif olarak Seryum (Ce) elementi de aşılایıcı olarak kullanılabilir. Ancak katı çözeltiyle güçlendirilmiş sfero dökme demir üretiminde yüksek silisyum miktarının, mikroyapıda oluşturma eğiliminin yüksek olduğu chunky (bodur) grafitler, seryum elementi ile daha da çok ortaya çıkmaktadır [29]. Bu nedenle katı çözelti ile güçlendirilmiş ferritik dökme demirlerde seryum elementinin olduğu aşılایıcılar kullanılmamalıdır [6].

Katı çözelti ile sertleştirilmiş sfero dökme demirlerin üretimi ile ilgili EN 1563 standardında tanımlanan kimyasal bileşime göre, kompozisyonda bulunması gereken elementler için istenen aralıklar Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1. EN 1563 Standardında yeni nesil dökme demir malzemelerin kimyasal kompozisyonu için sunulan öneriler.

Gösterim kodu	%Si (Yaklaşık) ^a	%P (Yaklaşık) ^b	% Mn (Maks.) ^b
EN-GJS-450-18	3,20	0,05	0,50
EN-GJS-500-14	3,80	0,05	0,50
EN-GJS-600-10	4,30	0,05	0,50

^{a)} Farklı alaşım elementlerinin varlığına bağlı olarak %Si değeri daha düşük tutulabilir.

^{b)} Mangane oranının daha düşük tutulması (örneğin %0,30), uzama ve işlenebilirliği artırır.

Standartta belirtilen bu değerler basit gibi gözükse de yeni nesil sfero malzemelerin mekanik özelliklerini sağlamak için kontrol edilmesi gereken birçok parametre bulunmaktadır.

4.2. Numunelerin Kimyasal Analizleri

Yapılan dökümler sonucu alınan spektrometre analizlerinde C, Si, Mn, Mg ve diğer eser elementlerin varlığının mekanik ve mikroyapı özelliklerinin standart değerlere uygun olması için çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 4.1.’de sunulan EN 1563 standardında, yeni nesil dökme demirlerin yapısında bulunan elementlerden sadece Si, P ve Mn için izin verilen maksimum değerler tanımlanmıştır. Bu elementlerin optimum değerleri ve yapıda bulunabilecek diğer elementlerin miktarları ise standartta belirtilmemiş, kontrolü üreticiye bırakılmıştır. Dolayısıyla standartta belirtilen *mekanik* özellikleri karşılayacak *kimyasal* bileşimin ortaya konulması, ciddi bir emek ve ustalık gerektirmektedir. Sonuçları tezin ilerleyen kısımlarında paylaşılacak deneysel analizler neticesinde yeni nesil dökme demir

yapısında bulunan elementlerden başlıcalarının optimum nihai analiz değerlerinin aşağıda sunulan aralıklarda olması gerektiği görülmüştür. Tez kapsamında hazırlanan numuneler toplam 16 elementten oluşmaktadır. Diğer elementlerin ne oldukları ve optimum oranları, izinsiz kullanımın engellenmesi amacıyla tez kapsamında sunulmamıştır. Başlıca elementler olan C, Si, Mn ve Mg için optimum aralıklar şu şekilde tespit edilmiştir:

%C : 2,90-3,20

%Si : 4,10-4,30

%Mn : 0,10-0,30

%Mg : 0,040-0,060

Tez kapsamında toplam 12 farklı metalik karışım hazırlanmıştır. Katı çözelti yöntemi ile sertleştirilmiş bu 12 farklı sfero dökme demir malzemelerden alınan numuneler; A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L sembolleri ile kodlanmış ve her bir numunenin ölçülen kimyasal bileşimleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Bu 12 karışım, başta demir (Fe) olmak üzere, silisyum (Si) mangan (Mn), karbon (C), magnezyum (Mg) gibi toplam 16 farklı elementin farklı oranlarda karıştırılması ile elde edilmiştir. Bu temel elementler dışındaki diğer 11 elementin ne olduğu ve miktarları tez kapsamında elde edilen sonuçların izinsiz kullanımının engellenmesi amacıyla gizli tutulmuştur. Aşağıdaki çizelgede 12 numuneye ait kimyasal bileşimlerin sunulmasında sakınca görülmeyen kısmı verilmektedir. Tabloda değerleri sunulan C, Si, Mg ve Mn elementleri, istenilen mekanik ve mikroskobik özelliklerin elde edilmesinde bilhassa önemli olan elementlerdir.

Çizelge 4. 2. Döküm sonrası alınan numunelerin kimyasal analiz sonuçları. Tabloda verilen elementel bileşimin geri kalanını demir (Fe) oluşturmaktadır.

NUMUNE	%C	%Si	%Mn	%Mg	% Diğer 11 Element
A	3,15	4,15	0,15	0,045	0,18
B	2,98	4,30	0,18	0,050	0,20
C	3,05	4,25	0,14	0,049	0,22
D	2,95	4,28	0,20	0,051	0,16
E	2,85	4,60	0,38	0,042	0,25
F	3,36	4,52	0,33	0,046	0,23
G	3,32	4,33	0,36	0,036	0,35
H	3,38	4,46	0,29	0,038	0,19

I	3,02	4,39	0,31	0,039	0,28
J	2,98	4,20	0,28	0,044	0,26
K	2,99	4,43	0,22	0,041	0,32
L	3,03	4,36	0,21	0,033	0,31

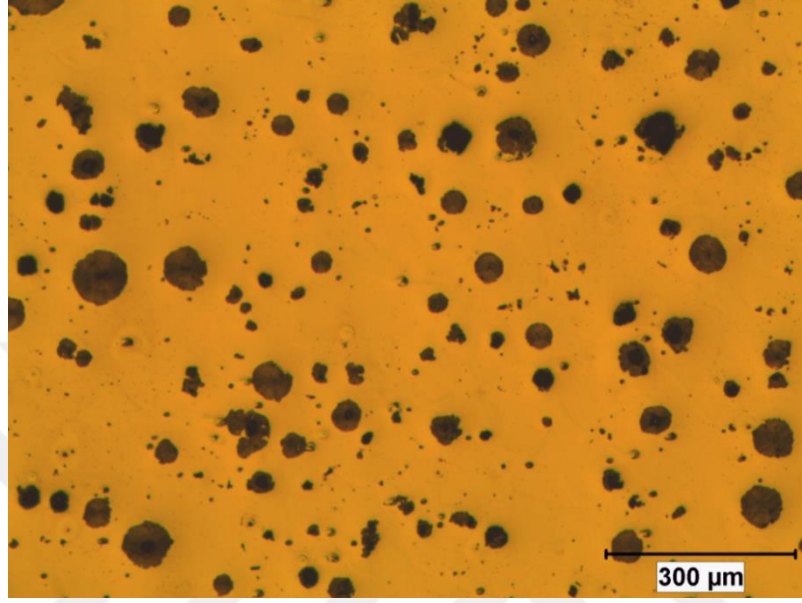
Sadece kimyasal analiz sonuçlarına göre sfero dökme demir malzemenin standartları karşılaması mümkün değildir. Kimyasal bileşimin yanı sıra mikroskobik yapının ve mekanik özelliklerin de standartları karşılaması gerekmektedir. Bu nedenle, numunelerin mikroyapıları ve mekanik özellikleri de incelenmiş, sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3. Numunelerin Mikroyapı Analizleri

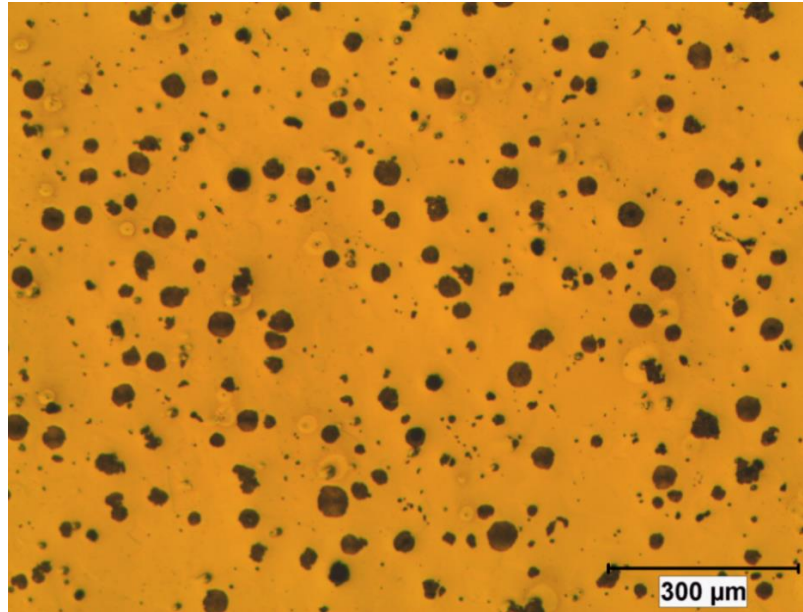
Harf kodlaması yapılan 12 numunenin mikroyapısı, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir (**Şekil 4.1.-4.16**). Hazırlanan 12 karışımdan, mekanik özellikleri, kimyasal kompozisyonları ve mikroyapıları **EN 1563** standardında belirtilen tanımlara en uygun olduğu belirlenen **A, B, C** ve **D** kodları ile gösterilmiş numunelere ait optik mikroskop görüntüleri tezin ilerleyen kısımlarında sunulacaktır. Ayrıca kıyaslama yapılarak istenilen mikroskobik özelliklerin daha net anlaşılması amacıyla standartlarda istenen mikroyapı özelliklerini karşılamayan bir numuneye (**K** numunesi) ait mikroyapı görüntüleri de tez kapsamında sunulmuştur. Tezin ilerleyen kısımlarında tartışılacağı üzere, A numunesi en iyi mekanik analiz sonuçlarını verdiği ve epoksi kaplama testlerinde kullanıldığı için bu numuneye ait dağlanmış mikroyapı görüntüsü, SEM ve X-RD analiz sonuçları tez kapsamında sunulmuştur. Diğer 11 numuneye ait ilgili analiz sonuçları ise veri kalabalığı yaratmamak, daha anlaşılır bir şekilde sonuçları sunabilmek amacıyla tez kapsamına alınmamıştır.

Optik elektron mikroskobu incelemelerinde; küresel grafitli dökme demire Mg aşılama ile elde edilen küreselleşme oranı, kürelerin yayılımı ve şekilleri incelenmiştir. Numunelerin mikroyapılarında, kürelerin tam oluşmasına ve küreselleşme oranlarının %75'in altına düşmemesine dikkat edilmiştir. Bu değer altında küreselleşme özelliği gösteren numunelerde mekanik değerlerin özellikle de % uzamanın istenilen değerin çok altında kaldığı görülmüştür. Optik elektron mikroskobunda incelenen numunelerin mikroyapılarında %küreselleşme oranları bulunmuş ve farklı büyütme oranlarında küreselleşmeleri incelenmiştir. %Küreselleşme oranları '*Metalim*' dijital mikroskop analiz

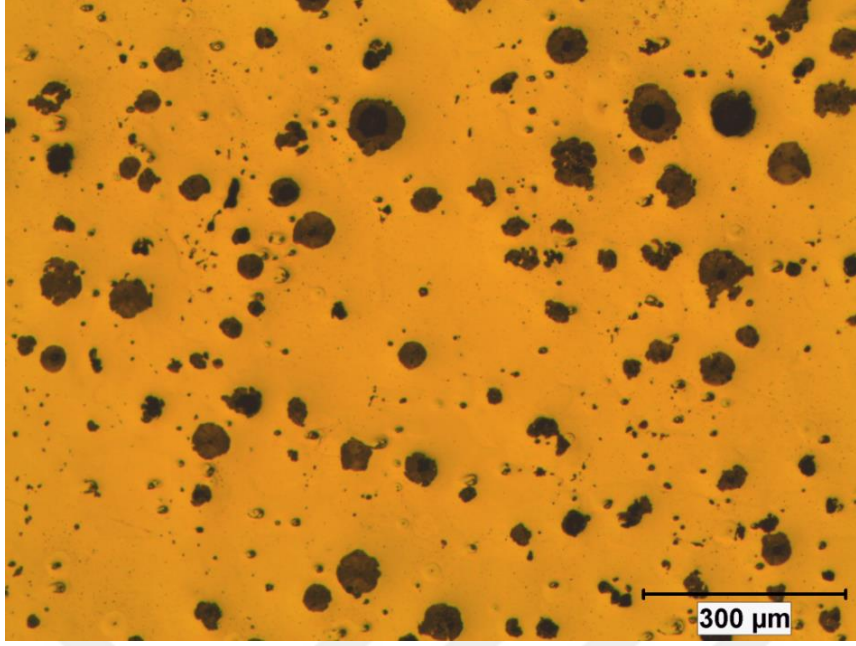
ve görüntüleme programı ile otomatik %küreselleşme ölçme yoluyla hesaplanmıştır. Mikroyapı fotoğrafları çekilen A, B, C, D numunelerinin küreselleşme oranı %80 ve üzeri olup ileride tartışılacak sonuçlardan görülebileceği gibi en iyi mekanik özellikleri sergilemektedir.



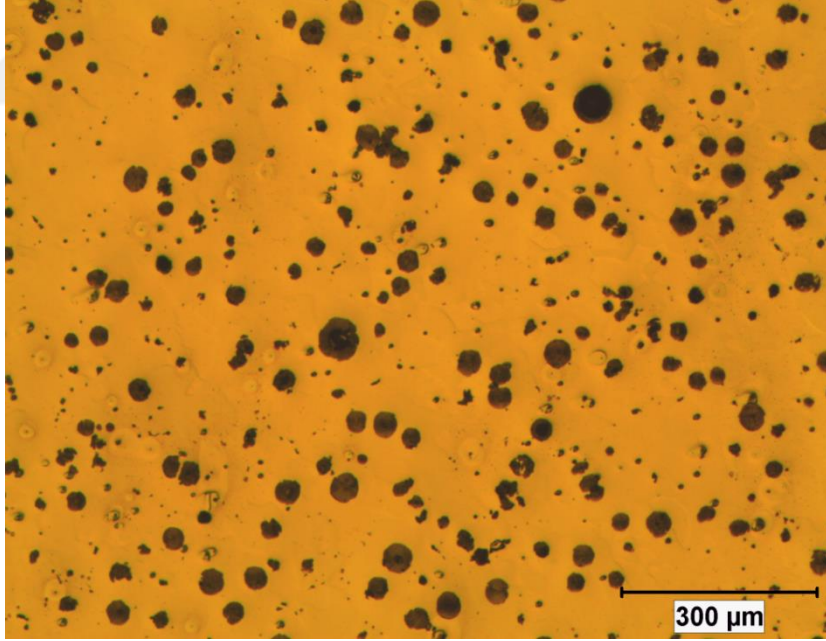
Şekil 4. 1. A numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %80)



Şekil 4. 2. B numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %83)



Şekil 4. 3. C numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %85)



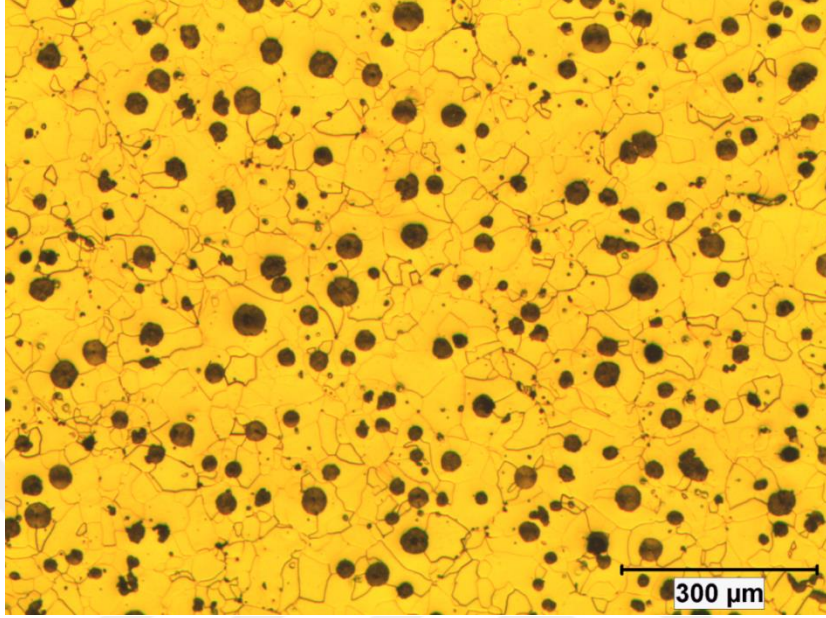
Şekil 4. 4. D numunesinin zımparalanmış ve parlatılmış mikroyapısı 50X (Küreselleşme: %87)

Mikroyapı, kimyasal bileşim ve mekanik özellikler tek potada değerlendirildiğinde, küreselleşmeyi etkileyen en önemli element olan Magnezyum'un kullanım miktarlarına bilhassa dikkat edilmesi gerektiği kanaatine varılmıştır. Döküm malzemenin nihai analizinde; Mg miktarı %0,040'dan az ise küreselleşmenin tam oluşmadığı, %0,060'dan fazla ise kürelerin patladığı görülmüştür. Silisyum'un optimum değeri aşması durumunda, küreler etrafında birikerek grafit yapısını bozduğu görülmüştür. Bu değer altında ise, gerekli %uzama değerleri elde edilememiştir. Manganez miktarının belirtilen aralık değerlerini aşması halinde malzemenin sertlik değerinin arttığı ve sünekliğinin düştüğü tespit edilmiştir. Yapıda kullanılan diğer eser elementlerin bileşiminin optimum oranlarda ayarlanmadığında metalik yapının mekanik özelliklerinde istenilen standart değerlerin sağlanamadığı görülmüştür. Ancak, diğer elementlerin optimum miktarları ile mekanik ve mikroyapı özellikleri üzerine etkileri, sonuçların gizliliği açısından paylaşılmamaktadır.

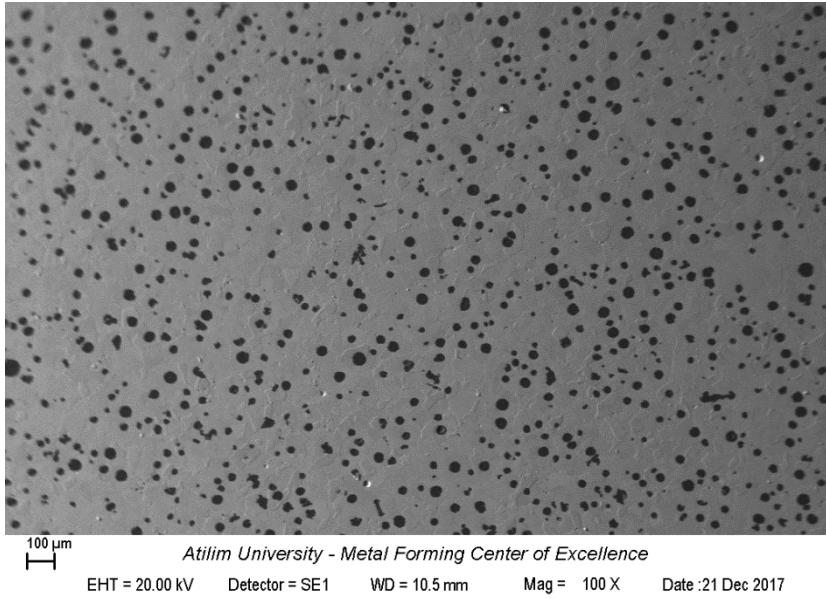
Malzeme mikroyapısında bulunan fazları daha iyi inceleyebilmek için numunelere dağlama işlemi yapılmıştır. Dağlama işlemi; numunelerin zımparalanmış ve parlatılmış yüzeylerinin, *Nital* çözeltisi içerisinde yaklaşık 10-15 saniye bekletilmesiyle yapılmıştır. *Nital* çözelti, nitrik asidin etil alkolde hazırlanan %6'lık çözeltisidir. Numunelerin çözelti içerisinde bulunma süreleri oldukça önemlidir. Örnekler belirtilen süreden az tutulursa dağlama işlemi gerçekleşmez, fazla tutulursa numune yüzeyi fazla dağlandığı için mikroyapı gözlenemez. Bu gibi durumlar malzemede bulunan faz oranlarının incelenmesine engel olur.

Küresel grafitli dökme demir malzemenin dağlanmış mikroyapısında ferrit fazı ve ilgili standarda göre %5'ten az perlit yapısı bulunabilir. Ferrit fazı; malzemenin elastikiyet modülünü artıran, yapıya süneklik kazandıran faz olarak bilinir. Perlit yapısı ise; malzemenin mukavemetini arttıran, yapıya dayanım ve sertlik kazandıran fazdır. EN-GJS-600-10 kodu ile belirlenen sfero dökme demir malzemeler, daha önce de belirtildiği gibi yüksek mukavemetli ve sünek bir malzeme olmalıdır. Nihai kimyasal analizinde bulunan yüksek miktardaki Silisyum aslen bu özelliği malzemeye kazandıran temel unsurlardandır. EN 1563 standardında belirtildiği üzere, malzemenin mikroyapısında maksimum %5 perlit yapısına izin verilmektedir. Bu yüzden mikroyapıda perlit yapısının yok denecek kadar az olması istenmektedir. Perlit fazının belirtilen değerden yüksek olması malzemeyi sertleştireceği için istenilen uzama değerleri elde edilemez. Bu yüzden dökme demirlerin kimyasal kompozisyonunda kullanılan perlit yapıcı elementler olan Cu, Mn, Sn gibi

elementlerden EN-GJS-600-10 sfero dökme demir malzeme kompozisyonu oluşturulurken uzak durulmalıdır.



Şekil 4. 5. A numunesi %6 Nital çözeltisi (nitrik asit:etanol) ile dağlanmış mikroyapısı 50X (%99,9 ferrit)

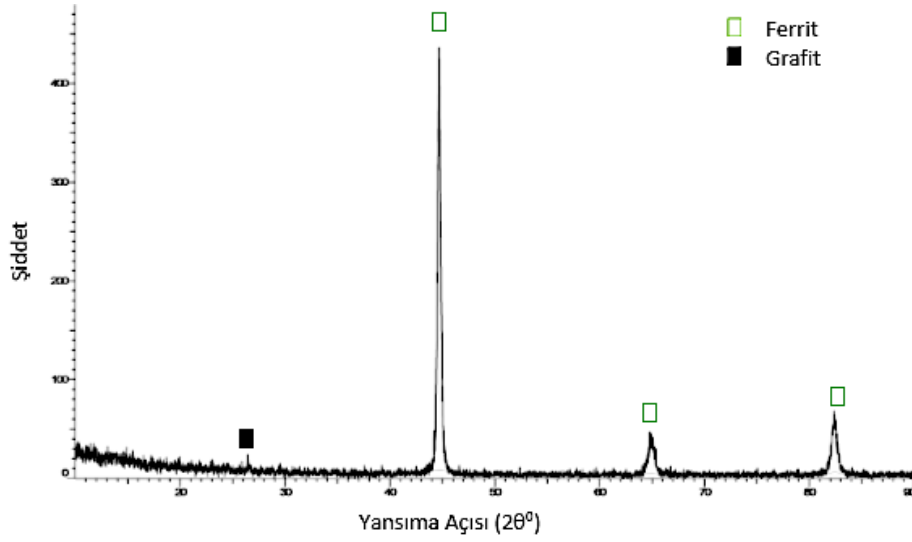


Şekil 4. 6. A numunesi %6 Nital (nitrik asit:etanol) çözeltisi ile dağlanmış SEM görüntüsü 100X (%99,9 ferrit)

Malzemeye ait dağlanmış mikroyapı ve SEM görüntülerinde, kürelerin etrafındaki açık ve koyu renklerle görülen faz dağlımları malzemenin süneklik ve sertlik unsurlarını belirleyen temel parametrelerdir. Dağlanmış mikroyapı görüntülerinde kürelerin etrafındaki koyu renkli çizgisel kısımlar *perlit* yapısına, açık renkli kısımlar *ferrit* fazına karşılık gelir. *Ferrit* fazı silisyum ve karbon elementlerinin katılımıyla yapıda kendini gösteren, malzemeye süneklik ve uzama özelliklerini kazandıran fazdır. *Perlit* yapısı ise malzemenin mukavemet değeri üzerine etkilidir.

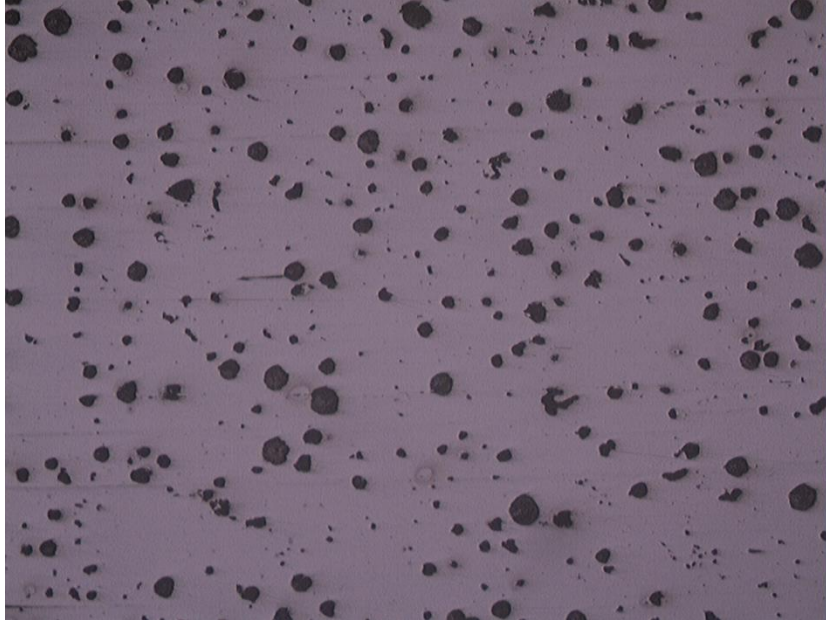
Şekil 4.1. - 4.4.'de sunulan A, B, C, D numunelerine ait mikroyapı analiz sonuçlarından, zımparalama ve parlatma işlemi uygulanmış olan numunelere ait % küreselleşme değeri, ardından A numunesine uygulanan dağlama işleminden sonra çekilen görüntülerle (Şekil 4.5 ve 4.6.) ise malzeme içerisinde bulunan ferrit fazı ve perlit yapısı oranları belirlenmiştir. A numunesine ait dağlanmış mikroyapı ve SEM görüntülerinden, numunenin yaklaşık %99,9 oranında ferrit fazına sahip olduğu görülmüş, yapıda perlitik oluşumlara rastlanmamıştır. Bu durum, en fazla %5 perlitik yapı miktarına izin veren ilgili standardın karşılandığı anlamına gelmektedir.

Tez kapsamında üretilen yeni nesil EN-GJS-600-10 malzemenin yapısında gerçekten perlitik yapıların olup olmadığını daha iyi anlayabilmek amacıyla X-RD çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 4.7.'de sunulan A numunesine ait X-RD analiz sonucunda, yansıma şiddetlerinin sadece ferrit ve grafit fazından ibaret olduğu görülmektedir. Grafit fazına ait yansıma şiddeti yaklaşık 27° lik (2θ) açı değeriinde tespit edilmiştir. X-RD analizi neticesinde, tez kapsamında üretilen EN-GJS-600-10 malzemesinin ferritik ana yapıda, küresel grafitli bir dökme demir olduğu ve yapısında perlitik oluşumların tespit edilebilir ölçüde bulunmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. A numunesine ait X-RD analizi sonucu

Çizelge 4.2.'de belirtilen A, B, C, D kodlu numuneler haricindeki diğer numunelerin, örneğin K numunesinin, mikroyapısı incelendiğinde kimyasal kompozisyon uygunsuzluğundan dolayı grafit kürelerin tam oluşmadığı ya da patlamış oldukları görülmektedir. Dolayısıyla bu örneklerin mikroyapıları üretim için uygunsuzdur. Bu gibi mikroyapılara sahip numuneler kabul görmemekte ve istenilen standart değerlerini karşılamamaktadır.



Şekil 4. 8. K numunesi mikroyapı görüntüsü

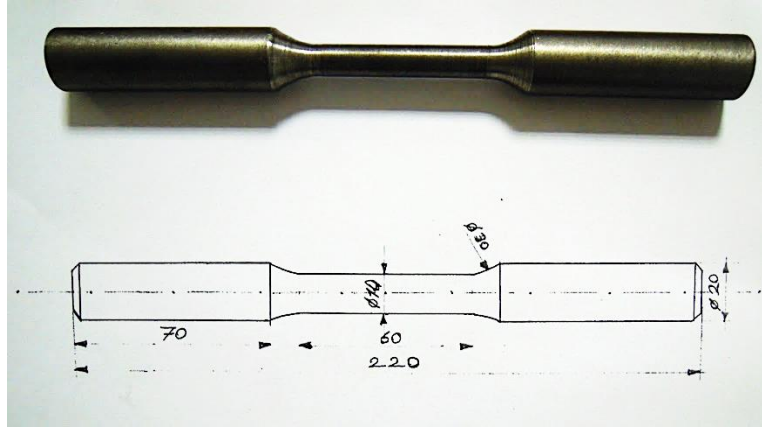
4.4. Numunelerin Mekanik Özellik Analizleri

Çizelge 4.3.'te farklı dökme demir malzemelere ait standartlarda tanımlanan mekanik özellikler sunulmaktadır. Bu mekanik özelliklerin sfero dökme demir numuneleri tarafından karşılanması zaruridir. Tez kapsamında hazırlanan EN-GJS-600-10 kodlu malzemenin standarda göre minimum 470 MPa akma dayanımına, minimum 600 MPa çekme dayanımına, minimum %10 uzama değerine ve minimum 200-230 HB aralığı sertliğe sahip olması gerekmektedir.

Çizelge 4. 3. EN 1563 Standardına göre et kalınlığı 30 mm ve altı test bloklarının mekanik özellikleri

MALZEME TANIMI	AKMA DAYANIMI (MPa) Min.	ÇEKME DAYANIMI (MPa) Min.	UZAMA (%) Min.	SERTLİK ARALIĞI (HB)
EN-GJS-400-18-LT	240	400	18	130-175
EN-GJS-450-10	310	450	10	160-210
EN-GJS-450-18	350	450	18	170-200
EN-GJS-500-7	320	500	7	170-230
EN-GJS-500-14	400	500	14	185-215
EN-GJS-600-3	370	600	3	190-270
EN-GJS-600-10	470	600	10	200-230
EN-GJS-700-2	420	700	2	225-305
EN-GJS-800-2	480	800	2	245-335
EN-GJS-900-2	600	900	2	270-360
EN-GJS-800-8	500	800	8	260-320
EN-GJS-900-6	600	900	6	280-340

Tez kapsamında hazırlanan numunelerden, çekme testi için et kalınlığı 30 mm ve altı test blokları kullanılarak EN 1563 standardında belirtilen ölçülerde çekme testi numuneleri işlenmiştir. KOSGEB laboratuvarlarında yapılan çekme testleri sonucu sfero dökme demir malzemenin mekanik özellikleri tespit edilmiştir. Akpınar Döküm ve Makine Sanayi A.Ş.'de yapılmış testler sonucu elde edilen sertlik değerleri ve KOSGEB laboratuvarlarında yapılmış çekme testi sonuçları Çizelge 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4. 9. İşlenmiş çekme testi numunesi ve ölçüleri

Çizelge 4. 4. Döküm sonrası alınan çekme testi numunelerinin mekanik özellikleri

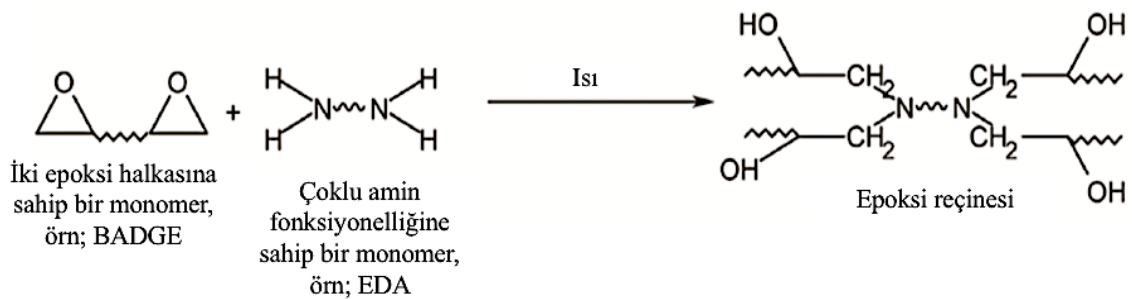
NUMUNE	AKMA DAYANIMI (Mpa)	ÇEKME DAYANIMI (Mpa)	UZAMA (%)	SERTLİK (HB)
A	490	613	14,1	219
B	483	603	16,1	208
C	472	608	15,2	212
D	498	605	11,4	205
E	462	601	10,8	228
F	460	598	10,4	225
G	459	577	9,8	231
H	455	586	9,5	236
I	466	582	9,3	239
J	471	583	8,9	241
K	476	579	8,8	244

Malzemelerin sertlik, akma dayanımı, çekme dayanımı ve %uzama gibi temel mekanik özelliklerinin, malzemenin kimyasal bileşimi ve döküm şartlarından doğrudan etkilendiği görülmüştür. A, B, C, D numunelerinin EN 1563 standardında verilen mekanik değerlere en uygun numuneler oldukları KOSGEB’te yapılmış olan çekme testi sonuçlarından anlaşılmıştır (Çizelge 4.4.).

Çalışılan 12 numune arasında, mekanik özellikler ve kimyasal bileşim açısından istenen standartlara en uygun olan numune A numunesidir. Dolayısıyla, yüzeyin korozyona karşı modifiye edilmesi çalışmaları sadece A numunesi kullanılarak yürütülmüş ve sonuçlar aşağıdaki bölümde tartışılmıştır.

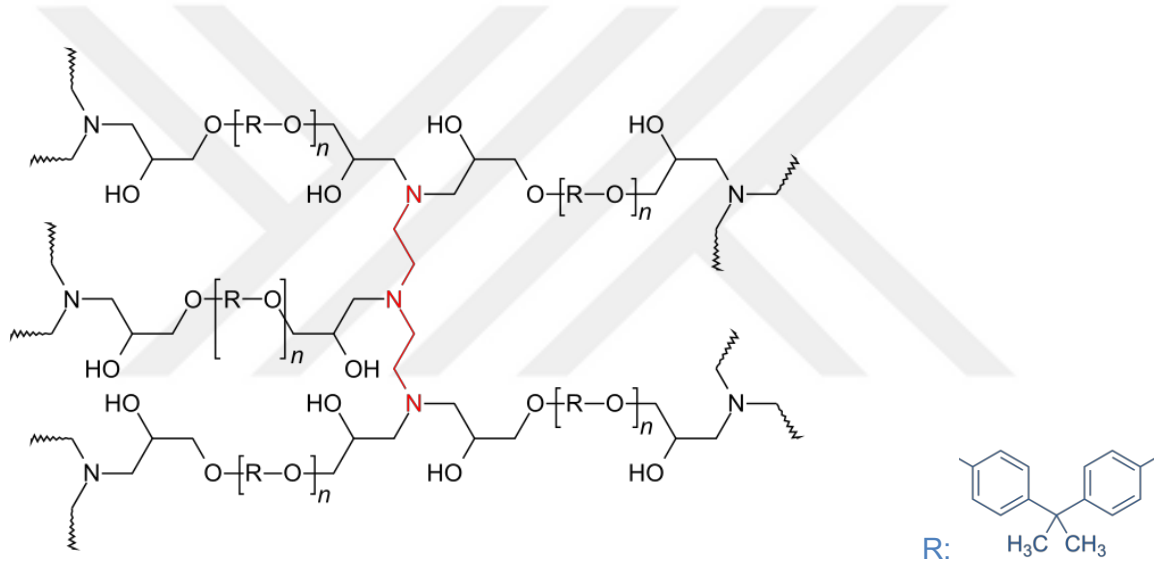
4.5. Metal Yüzeyinin Korozyona Karşı Epoksi Reçine ile Kaplanması

BADGE yapısında bulunan fenolik halkalar, kondenzasyon reaksiyonu sonrasında polimer yapısında bulunurlar. Zincir üzerinde aromatik halkalı yapıların bulunması bilindiği gibi yapıya başta termal olmak üzere kimi üstün özelliklerin kazandırılması açısından önemlidir. Aromatik poliester ve poliamit yapıları alifatik benzer yapılara göre çok daha üstün özellikler sergilerler. Reçine ana zincirindeki aromatik halkalı yapılar ayrıca hidrofobik bir karakterin elde edilmesi açısından da etkin rol oynarlar. Hidrofobik özellikler, yapının korozyona karşı direncini arttıran bir unsurdur [23]. BADGE, korozyon engelleyici reçine yapılarının elde edilmesinde en sık kullanılan bileşiklerden biridir. Tez kapsamında yürütülen basamaklı polimerizasyonlarda BADGE epoksi reçinesi formülasyonunun sabit bileşeni olarak seçilmiş, bu monomerin oluşturacağı reçine yapısı için gerekli ikinci monomer ise çoklu fonksiyonallığa sahip alkol ve amin yapıları olarak çeşitlendirilmiştir. Böylece epoksi reçine oluşumu üzerine, endüstriyel terminolojide *sertleştirici* olarak addedilen çoklu alkol ve amin yapısındaki monomerlerin etkileri araştırılmıştır. Aşağıdaki şekilde BADGE gibi iki epoksi halkasına sahip bir monomerin, çoklu fonksiyonel (sunulan şekil için difonksiyonel) bir amin monomer ile genel reaksiyonu gösterilmektedir:



Şekil 4. 10. Epoksi ve amin grupları arasındaki kürleşme reaksiyonunun temsili gösterimi

Epoksi reçine oluşumu, Şekil 4.10.'da gösterilen halka açılma reaksiyonları yoluyla yürüten polimerizasyon ile gerçekleşir. Polimer zincirlerinin uç gruplarına her monomer eklenmesini takiben oluşan yeni zincir ucu fonksiyonellikleri üzerinden yürüten eş zamanlı zincir büyümesi, dallanma ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının neticesinde, çapraz bağlı bir termoset formundaki reçine yapısı elde edilir. Tez kapsamında kullanılan, üç fonksiyonelli bir amin olan DETA varlığında elde edilecek reçinenin kimyasal yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 4.11.). Görüldüğü gibi polimer zincirine eklenen her bir amin grubu yeni bir dal oluşumunu tetiklemektedir. Ancak sterik engeller nedeniyle her bir amin grubu üzerinden zincir büyümesinin gerçekleşmeyebileceği veya gerçekleşse bile bazı zincirlerin kısa kalabileceği unutulmamalıdır.



Şekil 4. 11. Bisfenol-A diglisidil eter (BADGE) ve dietilentriamin (DETA) arasındaki kondenzasyon polimerizasyonu neticesinde oluşacak reçine yapısı

Tez kapsamında kullanılan 5 farklı çoklu alkol ve amin yapısından, alkol fonksiyonallitesine sahip tek tür olan etilen glikol'ün (EG), BADGE ile olan kondenzasyon reaksiyonunun amin yapısındaki monomerlere kıyasla çok daha yavaş yürüdüğü görülmüştür. 70 °C'de 1 saatlik süre, amin türündeki monomerler ile yürütülen kondenzasyon polimerizasyonunun büyük ölçüde tamamlanması için yeterliyken, bu süre EG varlığında 24 saate kadar uzamıştır. Reaksiyon süresinin kısaltılması için daha yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 110 °C) polimerizasyon yürütüldüğünde ise Şekil 4.12. a'da görülebileceği gibi yüzey kaplamasında kabartılar oluşmuştur. 90 °C'de yürütülen polimerizasyon neticesinde de daha az miktarda da olsa benzer kabarcık oluşumları

gözlenmiştir (Şekil 4.12. b). Polimerizasyon ortamında çözücü olarak bulunan tolüenin bu sıcaklık değerlerinde çok hızlı buharlaşmasına bağlı olarak yüzeylerde kabartıların oluştuğu ya da reçine yapısında termal bozunmaların başlamış olabileceği düşünülmektedir. Benzer oluşumlar gözlenmeden kürleşmenin sağlanabildiği 70 °C optimum reaksiyon sıcaklığı olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 12. (a) 110 °C'de, (b) 90 °C'de yürütülen polimerizasyonlar neticesinde yüzey kaplamasında görülen kabarmalar.

EG monomeri kullanılarak 70 °C'de 24 saatlik polimerizasyon süresinin sonunda yüzeyleri epoksi reçine ile kaplanan metal örnekler, su içinde 5 dakika bekletilmiş ve sonrasında oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. 3 gün açık havada bekletilen örneğin yüzeyinde kısmi korozyon oluşumları olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, EG kullanılarak gerçekleştirilen epoksi oluşumunun korozyon önlemede etkin olmadığını göstermektedir. Bunun muhtemel sebebi, epoksi ve alkoller arasındaki reaksiyonların aminlere kıyasla çok daha yavaş yürümesi ve pek çok durumda bir katalizöre ihtiyaç duymasındır [24]. Sentez esnasında bir katalizör kullanılmadığından, reçine oluşumunun yeterince etkin gerçekleşmediği düşünülmüş ve EG ile daha fazla yüzey modifikasyonunun yürütülmemesine karar verilmiştir.

Çok fonksiyonelli amin monomerleri arasında en hızlı kürleşme reaksiyonunun dört amin grubuna sahip olan TETA varlığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. İki amin grubu barındıran EDA ise en yavaş sertleşme hızına sahip monomer olmuştur. İlk kat kaplanmanın gerçekleştiği 1 saatlik polimerizasyon süresi sonrasında, EDA kullanılan örneklerde yüzeydeki polimerik reçinenin tam sertleşmediği görülmüştür. Ancak ikinci kat reçinenin oluşumu için beklenen 17 saatin sonunda, tüm yüzeylerde sert bir polimer kaplamanın oluştuğu tespit edilmiştir ki bu kürleşme işleminin tamamlandığına işaret etmektedir.

Polimerizasyonlar esnasında kullanılan amin yapısındaki 4 monomere ait stokiyometrik oranlar Çizelge 4.5’de sunulmaktadır. Tablodan görülebileceği gibi; BADGE:amin Monomer oranı olarak 2:1 ve 4:1, kullanılan 4 amin monomerin tamamında ortaktır. TEPA için bu değerlere ek olarak 8:1 oranı da kullanılmıştır. Bu monomerin yapısında 5 amin grubu bulunduğundan, miktarının az tutulduğu ek bir bileşimin daha denenmesi uygun görülmüştür. Belirtilen mol oranlarından yola çıkarak, 1 g BADGE başına kullanılan amin monomeri miktarları da hesaplanarak tabloya eklenmiştir.

Çizelge 4. 5. Yüzey kaplamalarında kullanılan epoksi reçine formülasyonları

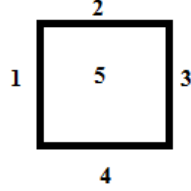
Numune Kodu	Kullanılan Amin Monomeri	BADGE:Amin Monomer mol oranı	Amin Monomeri Miktar (g)	BADGE Miktar (g)
1	TEPA	2:1	0,278 g	1g
2	TEPA	4:1	0,139 g	1g
3	TEPA	8:1	0,0694 g	1g
4	EDA	2:1	0,0441 g	1g
5	EDA	4:1	0,0882 g	1g
6	TETA	2:1	0,219 g	1g
7	TETA	4:1	0,110 g	1g
8	DETA	2:1	0,1516 g	1g
9	DETA	4:1	0,07582 g	1g

Yüzey modifikasyonlarının korozyonun önlenmesindeki etkinliğinin araştırılması amacıyla; A kodlu döküm malzemesinden, yaklaşık 1 cm kenar uzunluğuna sahip küp şeklinde metal numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin yüzeylerine bir spatula yardımıyla polimerizasyon çözeltisi uygulanmış ve deneysel kısımda bahsedilen kürleşme işlemi uygulanmıştır. Çizelge 4.5’de sunulan 9 numuneye ait kürleşme sonrası görüntüler, Şekil 4.13.’de sunulmaktadır.



Şekil 4. 13. Epoksi reçine ile yüzeyleri kaplanmış numuneler

Şekil 4.13’den görülebileceği gibi her bir numune, bir yüzeylerinden ince bir PET filme yapıştırılmıştır. Bu işlem korozyon testleri esnasında numunelerin karışmaması amacıyla yapılmıştır. Her bir küpün yapışma sonrasında geriye kalan 5 yüzeyine ait kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler aşağıdaki şekilde gösterilen sistematığe göre numaralandırılmıştır:



Şekil 4. 14. Küp şeklindeki numunelerin yüzeylerinin numaralandırılması

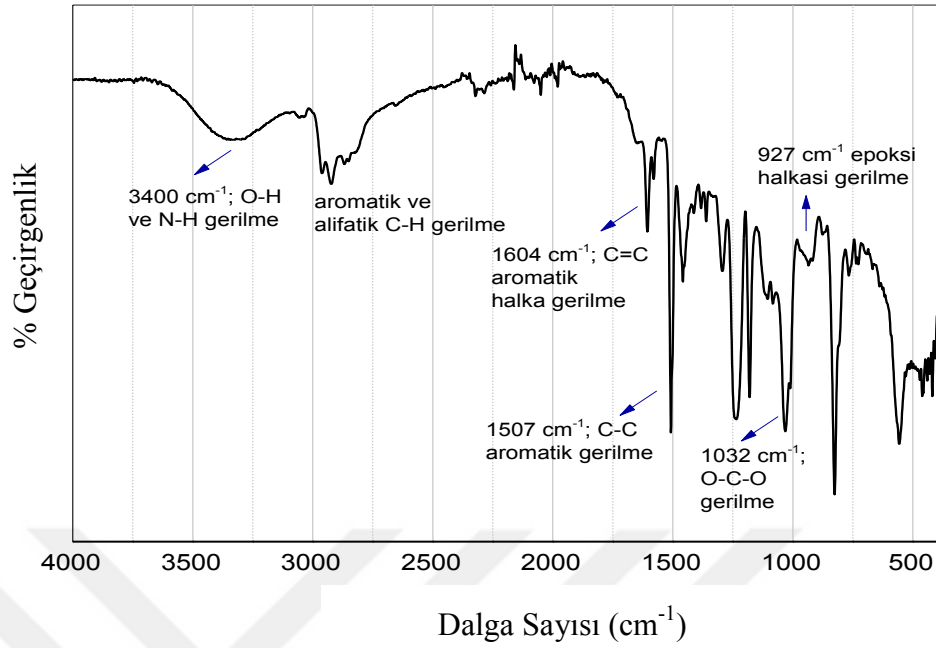
Her bir numunenin farklı yüzeylerine ait kalınlık değerleri Çizelge 4.6’da sunulmaktadır. Genel olarak 5 no.lu yüzey en üstte olduğundan kaplama kalınlığı fazladır. Ayrıca bu yüzeyde, polimerizasyon çözeltisi orta kısımlarda toparlanmış ve heterojen bir kaplamanın gerçekleşmesine sebep olmuştur. Diğer dört yüzeyde ise polimerizasyon çözeltisinin fazlası aktığından daha homojen bir yüzey kaplaması elde edilebilmiştir.

Çizelge 4. 6. Küp şeklindeki numunelerin farklı yüzeylerindeki kaplama kalınlıkları

Numune	1 No.lu	2 No.lu	3 No.lu	4 No.lu	5 No.lu
Kodu	Yüzey (μm)	Yüzey (μm)	Yüzey (μm)	Yüzey (μm)	Yüzey (μm)
1	218	189	ölçülemedi	200	250
2	ölçülemedi	80	122	85	218
3	177	32	25	30	160
4	40	60	60	50	300
5	30	20	45	15	400
6	130	130	180	140	400
7	200	70	20	50	300
8	90	80	80	90	300
9	60	70	100	50	200

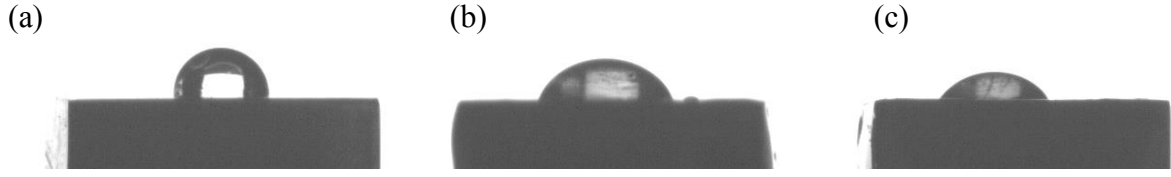
4.6. Yüzeyleri Epoksi Reçine ile Kaplanmış Numunelerin Yüzey Yapı Karakterizasyonları

Yüzey kaplamasını takiben yapı karakterizasyonu için öncelikle FTIR yönteminden faydalanılmıştır. Şekil 4.15.'te BADGE:TETA (2:1) reçinesi ile kaplanmış numuneye ait FTIR analiz sonucu sunulmaktadır. Şekil üzerinde işaretlenen aromatik ve alifatik C-H gerilme, aromatik halka gerilme, C=C aromatik gerilme, O-C-O gerilme gibi pikler reçine yapısının beklendik karakteristik pikleridir. FTIR ile elde edilen en önemli sonuç yaklaşık 3400 cm^{-1} 'de O-H gerilme pikinin belirgin bir şekilde tespit edilmesidir. Hidroksil grupları epoksi halka açılmasını takiben oluşmaktadır. Reçine yapısında tespit edilen O-H grupları, epoksi halkanın açıldığı ve polimerizasyonun yürüdüğüne işaret eden önemli bir bulgudur. 927 cm^{-1} 'de gözlenen epoksi halka gerilme pikinin [30] oldukça düşük şiddette olması yapıda hala açılmamış halkalar olduğuna işaret eder. Ancak şiddetinin düşük oluşu, açılmadan kalan epoksi halkası miktarının azlığını gösterir.



Şekil 4. 15. BADGE:TETA (2:1) reçinesi ile kaplanmış numuneye ait FTIR analiz sonucu

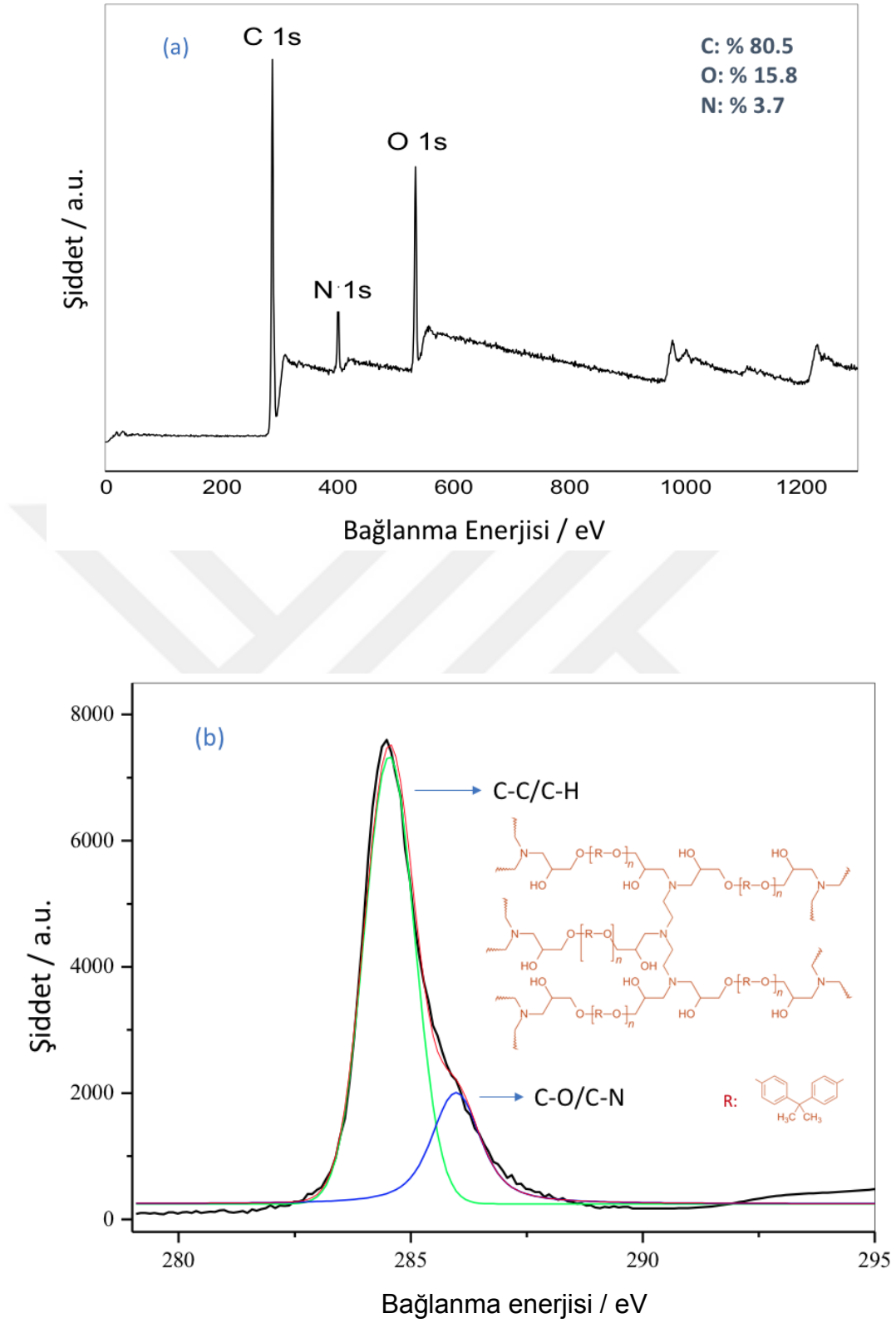
Temas açısı ölçümleri yüzeyin hidrofilik karakterinde yaşanan değişikliklerin takibi için oldukça kolay ve etkin bir yöntemdir. Modifiye edilmemiş metal yüzeye uygulanan su damlacığı, Şekil 4.16-a'dan görülebileceği gibi 90° temas açısı değeri vermiştir. BADGE:EDA (2:1) ve BADGE:TEPA (2:1) reçineleri ile modifiye edilen yüzeylerin ise temas açıları sırasıyla 69° ve 58,8° olarak ölçülmüştür. Epoksi reçine yapısında bolca bulunan -OH, -NH ve -C-O gibi polar gruplar yüzeyleri hidrofilik hale getirerek temas açısının düşmesine sebep olmuştur. BADGE:TEPA (2:1) reçinesi için ölçülen temas açısının daha düşük olmasının, yapıdaki amin grup sayısının fazlalığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. 16. Temas açısı ölçüm sonuçları: (a) modifikasyon öncesi metalik yüzey: 90^0 , (b) BADGE:EDA (2:1) reçinesi kaplanması sonrası: 69^0 , (c) BADGE:TEPA (2:1) reçinesi kaplanması sonrası: $58,8^0$.

X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) yüzeyin kimyasal bileşiminin ortaya konulması için uygulanabilecek en etkin yollardan birdir. Bu yöntemde genel yüzey taraması ile yapının elementel bileşimi ortaya konulurken, detaylı taramalar ile her bir atomun kimyasal çevresi incelenebilmektedir. Kimyasal çevre bilgisi, kimyasal bağ oluşumlarının açıklanabilmesi için önem arz etmektedir [31]. XPS bir yüzey karakterizasyon yöntemi olup, yüzeyin yaklaşık 10 nm derinliğine kadar olan kısmına ilişkin bilgi sunmaktadır. Yüzeyleri BADGE:TEPA (2:1) epoksi reçine ile kaplanmış örneklerle Şekil 4.16.-a’da sunulan genel XPS yüzey tarama sonucu incelendiğinde, reçine yapısında %80,5 karbon, %15,8 O ve % 3,7 N elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçların reçinenin kimyasal yapısı ile uyumludur.

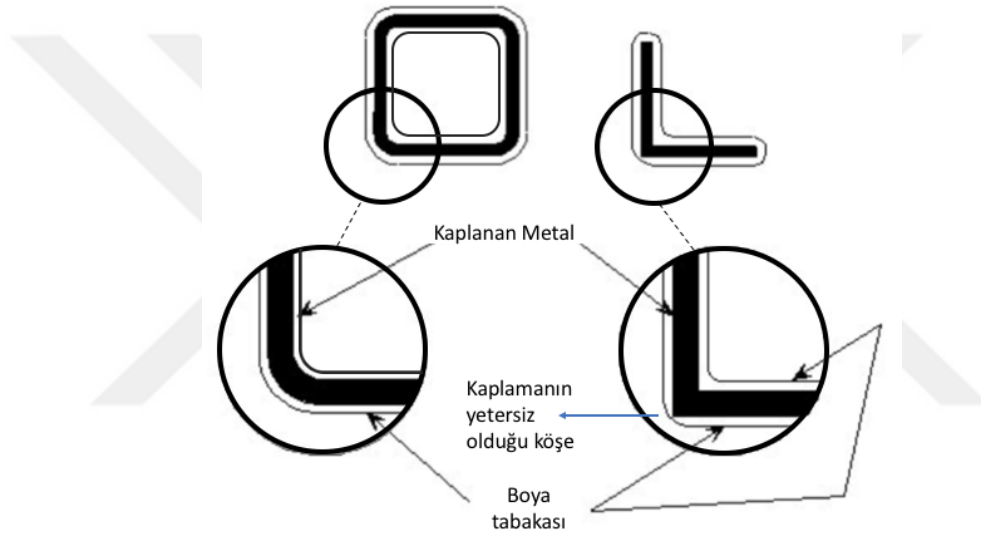
Şekil 4.17-b’de sunulan C1s detaylı tarama analizi, yapıda bulunan C atomlarının kimyasal çevresi hakkında bilgi vermektedir. Bileşenlerine ayrılan C1s spektrumundan görülebileceği gibi, en büyük bileşen 284,6 eV’da çıkan banttır [32]. Bu pik, yapıdaki C-C/C-H gruplarına karşılık gelir. 287,8 eV’da çıkan pik ise C-O ve C-N yapılarına karşılık gelir [33]. Bu tür yapılar, miktarca C-C/C-H tipindeki bağlanmalardan daha az gözlenmiştir. Epoksi reçine yapısının kimyasal yapısı göz önüne alındığında, bu sonuçların yapı ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 17. XPS analiz sonuçları: (a) genel yüzey tarama spektrumu, (b) detaylı C1s spektrumu

4.7. Yüzeylerin Korozyona Dirençlerinin Araştırılması

Yapıtların geometrisi kullanım alanlarına göre çeşitlilik göstermektedir. Korozyon söz konusu olduğunda yapının bileşimi mümkün olduğunca homojen olmalıdır; farklı özelliklerdeki metalik kümelenmeler yüzeyde potansiyel farkları yaratmaktadır. Böylelikle yüzeyde oluşan anodik ve katodik bölgeler, korozyonun başladığı noktaları oluşturur. Bir başka önemli unsur ise, yapı içerisinde köşe ve kenar gibi sivri, keskin hatlı bölgelerin korozyona en açık noktaları oluşturduğudur. Bu nedenle, malzemeler tasarlanırken keskin dirsekler yerine yumuşak hatların oluşturulması önemlidir. Bu durum Şekil 4.27.'de daha açık gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 4. 18. Keskin ve yuvarlak hatlı köşelerin boya tutma davranışı: Keskin köşeler korozyona daha çok meyillidir.

Tez kapsamında küp şeklinde numunelerin hazırlanmasının kararlaştırılmasındaki temel motivasyon, bir örneğin korozyonu araştırılırken kaplama kalınlığının da etkisini eş zamanlı olarak inceleyebilmektir; küpün her yüzeyi farklı kalınlıkta kaplanacağından doğal olarak sonuçlar kalınlığın da etkisini gösterecektir. Ancak korozyon testleri esnasında bu tasarımın tamamen kusurlu olduğu anlaşılmıştır. Özellikle köşelerden ve kenarlardan başlayan korozyonun, kaplama altından ilerleyerek kaplamanın kalkmasına ve korozyonun yayılmasına sebep olduğu görülmüştür. Küp şeklindeki bir numune tasarımı aslında korozyon testleri standartlarına da uymamaktadır. Ancak yine de, tasarımsal bu hataya rağmen, korozyon testleri neticesinde elde edilen sonuçlar farklı amin yapılarının

korozyonun engellenmesi üzerine etkinliklerinin ortaya konulabilmesi hususunda önemli sonuçlar vermektedir.

Yüzeyi modifiye edilmemiş olan metal numuneler sadece 10 saniye su içerisinde tutulduktan sonra açık havada 1 saat bekletildiklerinde aşağıdaki görüntüyü almaktadır (Şekil 4.19.). Bu şekilden, numunelerin yüzeylerinde polimerik bir kaplama ile modifikasyon yapılmadığında oksitlenmenin ve takip eden korozyon reaksiyonlarının ne denli hızlı yürüdüğü açıkça görülmektedir.

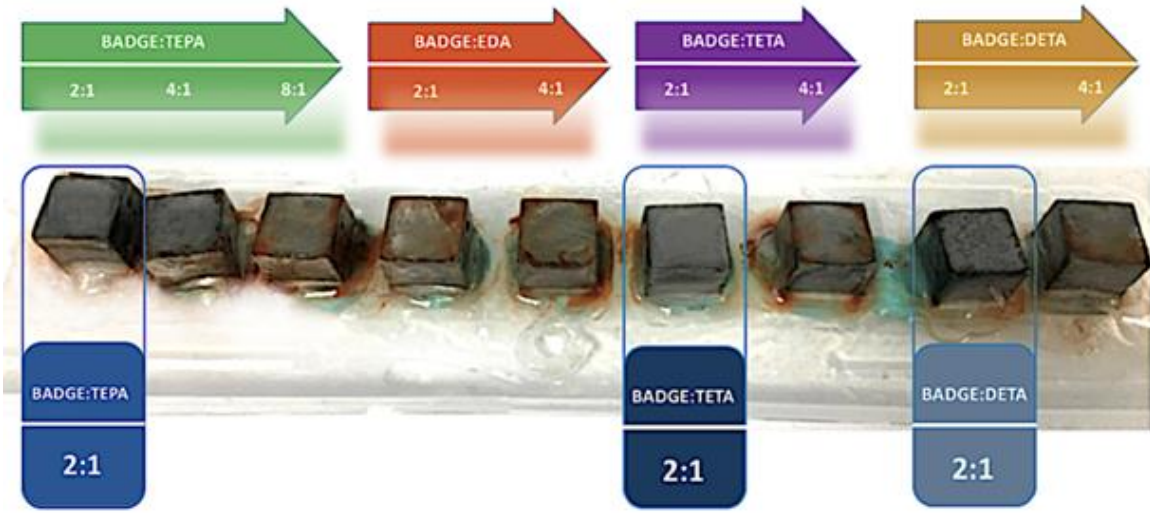


Şekil 4. 19. Yaklaşık 10 saniye su içerisinde bekletildikten sonra açık havada 1 saat (sol) ve yarım saat (sağ) bekletilen yüzeyleri polimer ile kaplanmamış numuneler

Yüzeyleri epoksi reçine ile kaplanmış numunelerin korozyon testleri JOTUN Boya San. ve Tic. A.Ş. AR-GE laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Uygulanan Tuzlu Su Sisi testi, üzerine boya filmi ya da başka bir koruyucu kaplama tatbik edilen metal üzerindeki bu ön-işlemin, uygulandığı yüzey üzerine sürekli olarak spreylene tuzlu su çözeltisine (yapay deniz suyu koşulları) karşı korozyondan koruma direncini ölçmek amacıyla gerçekleştirilir. Tuzlu Sis deneyi, tüm organik ve inorganik bazlı boyalarla uygulanabilir. Ar-Ge ve kalite kontrol fonksiyonları için rutin uygulanan ikincil bir testtir. Bu test, hammadde onay çalışmaları kapsamında, genel olarak dış ortamda (outdoor) kullanılacak boyalar (özellikle reçineler) için denenilen hammaddelerde uygulanır. Korozyon testi, koşulları deneysel kısımda verilen ASTM B 117 standardına uygun bir şekilde 300 saat (12.5 gün) boyunca sürdürülmüş, test sonuçları Şekil 4.20.'de sunulmuştur. 1000 saat sürdürülen bir testin ortalama 10 yıllık bir dış ortam kullanımına karşılık geldiği ve test sonuçlarına göre 15 yıla kadar garanti verilebileceği testi yapan kuruluş tarafından bildirilmiştir. Dolayısıyla, 300 saatlik bir test süresi kabaca 3 yıllık kullanım sonrasındaki korozyona karşılık gelmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4. 20. Tuzlu Su Sisi testi sonrası JOTUN Boya San. ve Tic. A.Ş. tarafından rapor edilen korozyon test sonucu görselleri (a) 60 saatlik test sonrası görüntü (b) 300 saatlik test sonrası görüntü.

Şekil 4.20.'den görülebileceği gibi testin 60 saatlik periyodu sonrasında hiçbir yüzeyde korozyon başlangıcı tespit edilmemiştir. Ancak, ilerleyen test süresiyle 300. saatin sonunda korozyonda belirgin bir artış gözlenmiştir. Bir diamin olan EDA ile gerçekleştirilen basamaklı polimerizasyon neticesinde yüzeyde oluşan reçine, hem 2:1 hem de 4:1 (BADGE:EDA) mol oranlarında korozyona karşı en zayıf direnci gösteren numune olmuştur. -Tri (DETA), -tetra (TETA) ve -penta (TEPA) amin yapısındaki monomerler (sertleştiriciler) kullanıldığında ise korozyon direncinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bilindiği üzere, 2'den fazla fksiyonelliğe sahip aminler kullanıldığında elde edilecek reçine, yüksek oranda dallanmış bir yapı olacaktır. Çapraz bağlar ve sık dallanmalar ile yürüyen reçine oluşumunun, polimer matrisinde serbest hacim bölgelerinin azalmasına sebep olarak, daha sık istiflenmiş bir matris yapısına yol açtığı

düşünülmektedir. Bu nedenle, -tri, -tetra ve -penta (bilhassa -tetra ve -penta) aminler kullanılarak sentezlenen reçinelerin bariyer özelliklerinin daha iyi olduğu; bu yapıların korozif gaz (ör: O₂), sıvı (ör: su) veya çözünmüş türlerin (ör: Na⁺, Cl⁻) matris boyunca iç kısımlara doğru difüzlenmesine engel olarak metalin korozyona uğramasına karşı daha şiddetli direnç gösterdiği kanaatine varılmıştır.

Şekil 4.20’den görülebilecek bir diğer önemli sonuç, monomerler arasındaki stokiyometrik oranın iyi ayarlanmasının korozyona karşı dirençli bir reçine elde edilmesinde ne denli önemli olduğudur. EDA hariç diğer tüm numunelerde *BADGE:amin monomer* oranı 2:1 olan örnekler korozyona karşı daha yüksek direnç göstermiştir. Aslında, basamaklı polimerizasyonda, monomerlerin stokiyometrik oranlarının polimerizasyonu etkileyen en temel unsurlardan biri olduğu bilinen bir gerçektir; polimerizasyonun başarı ile yürüyebilmesi için bu oranın hassas bir şekilde ayarlanması zaruridir [33]. BADGE gibi difonksiyonel bir monomerin karşısında, -tri, -tetra, -penta gibi çok fonksiyonelli monomerler kullanıldığında stokiyometrik oranları kusursuzca ön görebilmek çok da kolay olmayacaktır. Monomerlerin içerebileceği safsızlıklar ve eş zamanlı yürüyen dallanma ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının yaratacağı kaotik mekanizma ve sterik engeller bu öngörüğü zorlaştıran temel unsurlar arasındadır. Korozyon testleri sonrasında net bir şekilde amin türündeki monomerlerin 2:1 oranında kullanımının, korozyona karşı en dirençli reçineleri verdiği anlaşılmaktadır. Aslında diğer stokiyometrik oranlarda da son derece sert reçineler elde edilmiştir. Ancak 2:1 oranının, reçine yapısında daha sık çapraz bağ oluşumuna sebep olmuş olabileceği, çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluklarının kısalması ile bariyer özelliklerinin artmış olabileceği düşünülmektedir. En yüksek korozyon direnci TETA kullanılarak 2:1 mol oranında gerçekleştirilen yüzey kaplamasında tespit edilmiştir. Dolayısıyla, yukarıda bahsi geçen optimum koşullar özellikle bu numune için sağlanmıştır.

Kaplama kalınlığının korozyona olan etkisini incelemek amacıyla numunelerin farklı kalınlıklarda kaplanmış yüzeyleri, numunelerin testi gerçekleştiren firmadan teslim alınmalarını takiben ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Ancak kalınlığın korozyona etkisine dair elde edilen sonuçlar net değildir. Bunun temel sebebi örneklerin içine konuldukları kutuda test esnasında sulu çözelti birikimi nedeniyle çözünmüş halde korozyona uğramış birikintiler oluşması ve bu birikintilerin örneklerin kutuyla temas eden alt yüzeylerine komşu kenarlarında, kimi yerlerde üst kısma kadarda ilerleyen suni kirlenmelere yol

açmasıdır. Yaklaşık 1 cm x 1 cm boyutlarındaki ufak yüzeylerde tespit edilen renklenmelerin temel kaynağının bu suni kirlilikleri mi yoksa korozyon mu olduğu net anlaşılamadığından böyle bir yorumdan kaçınılmıştır. Kaplama kalınlığının korozyona olan etkisinin incelenebilmesi için büyük numunelerle çalışılması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Metallerin ve alaşımların atomik örgüsünde bulunan boşlukların zamanla büyümesi neticesinde, yüzeyde kabarma şeklinde beliren yapılara “*blister*” adı verilmektedir. Şekil 4.21.’de metal ve alaşımların yüzeylerinde oluşan çeşitli blister örnekleri verilmiştir.



Şekil 4. 21. Metal ve alaşımların yüzeyinde blister oluşumu [43].

Literatürde, blisterlerin oluşum mekanizmaları ve sebep oldukları hasarlar üzerine pek çok araştırma yapılmıştır [34-41]. Yapılan çalışmalarda, genel kabul gören mekanizma; hidrojenin yapıda mevcut boşluklara difüzlenerak birikmesi ve bu boşlukların büyümesine sebep olarak metal kafesindeki atomik bağların zayıflamasına neden olması şeklinde açıklanmıştır. Böylece metal yapısında mikro çatlaklar oluşur ve malzeme hasara uğrar [42-43]. JOTUN boya tarafından yapılan korozyon testi sonuçlarında yüzeylerde blister oluşumuna dair gözlemlerde raporlanmıştır. Bilisterleşme sayısı ve boyutu sırasıyla M ve C kodları ile ifade edilir. M0C0, blisterleşme yok anlamına gelirken en yüksek kodlama olan M5C5 oldukça fazla sayıda ve boyutta blisterin yapıda tespit edildiğini ifade eder. Korozyon testi sonrasında metalik yüzeylerin mikroskobik incelemesi neticesinde yüzeylerin hiçbirinde blisterleşme tespit edilmemiş ve tüm numuneler test neticesinde

JOTUN tarafından M0C0 kodu ile numaralandırılmıştır. Bu durum, yüzeylerde boya kabarmalarına sebep olarak korozyonu arttıracak blisterleşmenin olmadığını gösteren önemli bir bulgudur. Ayrıca test süresinde, pas ilerlemesi 3 mm'yi geçmemiştir. Test bitiminden hemen sonra, kuru haldeki numunelerin % yapışma kaybı nitelikleri ilgili Ar-Ge mühendisi tarafından değerlendirilmiş ve boyada herhangi bir kalkma olmadığı, boyanın yüzeye yapışmayı sürdürdüğü rapor edilmiştir.

Korozyon testi sonuçları değerlendirildiğinde; kabaca 3 yıllık kullanım süresine karşılık gelen 300 saatlik test sonucunda özellikle BADGE:TETA=2:1 formülasyonunun korozyona karşı oldukça yüksek direnç gösterdiği görülmüştür. Endüstride kullanılan yüzey kaplama malzemeleri kullanım alanına yönelik olarak çeşitlilik göstermekte ve farklı amaçlar için tasarlanmış yüzlerce alternatif bulunmaktadır. Dolayısıyla, ticari olarak satışı olan bir yüzey kaplama malzemesi ile tez kapsamında hazırlananların kıyaslanması çok mümkün değildir (ticari boyalar içinde pigmentlerin, korozyon inhibitörlerinin bulunması kıyaslama yapmayı zorlaştıran başka bir unsurdur). Benzer yapıdaki polimerik kaplamalar için test sonuçları literatürde bulunamamıştır. Kıyaslama yapmak için, tez kapsamındaki metal döküm işlerinin yapıldığı Akpınar Döküm ve Makina Sanayi A.Ş. tarafından kullanılan boya ile kaplanmış metallerin 2 yıllık depolama sonrasındaki görüntüleri Şekil 4.22.'de sunulmaktadır.



Şekil 4. 22. Akpınar Döküm ve Makina Sanayi A.Ş. tarafından boyanan metal parçaların iki yıl doğal depo ortamında bekletilmeleri sonucu yüzeylerinde gözlenen korozyon

Şekil 4.22.'de sunulan metal örnekleri ülkemizde üretilip Almanya'ya ihraç edilen, ihracat öncesi yüzeyleri boya ile boyanmış gerçek numunelere ait iki yıllık depolama süresi sonrasında çekilen görüntülerdir. Bu metallerin boyanması esnasında epoksi reçine yapısında bir kaplamanın uygulandığı bilinse de tersine mühendislik ile yapısı araştırılmamıştır. Ancak bu görüntülerin, tez kapsamında elde edilen sonuçların umut verici niteliğini göstermeleri adına önemli olduğu düşünülmektedir.

4.8. Yüzey Korozyon İnhibitörü Olarak BTA'nın Kullanımının Korozyona Etkisi

Asan vd. pirincin korozyonu üzerine yaptığı bir çalışmada, fenolik bazı ligantlarının korozyonu engelleyen birer inhibitör olarak davrandığını tespit etmiştir [25]. Bu ligantlar, pirinç yüzeyinde tek tabaka film oluşturarak pirincin korozyonunun önlenmesinde önemli derecede etkin olmuştur. Bir başka çalışmada; sıcak daldırma galvanize çeliğin korozyonu üzerine, molibden (Mo) tuzlarının etkisini incelemiş ve eklenen molibdatın çelik yüzeyini kapattığı bu yolla hem anodik hem de katodik yarı tepkimeleri belirgin bir şekilde yavaşlatarak korozyonu geciktirdiği bulunmuştur [26]. Benzotriazol'ünde (BTA) metalik yüzeylerde ince bir tabaka oluşturmak suretiyle yapının korozyon direncini belirgin bir şekilde arttırdığı bilinmektedir [21]. BTA'nın oluşturduğu ince filmin yüzeyi kapatıcı bir etki oluşturduğu, bu bariyer etkinin neticesinde ise korozyonda belirgin azalmalar görüldüğü raporlanmıştır. Galvanize çinko kaplamalara asidik ortamda BTA'nın inhibisyon etkisinin QCM cihazı kullanarak araştırıldığı bir çalışmada BTA'nın anodik bir reaksiyon olan çinkonun çözünmesini inhibe ettiği, böylece antikoroziv etki gösterdiği rapor edilmiştir [27]. Literatürde pek çok çalışmada farklı yapılarıdaki inhibitörlerin korozyonu geciktirici etkisi gösterilmektedir [22]. Tez kapsamında yürüttüğümüz çalışmalarda BTA'nın korozyona olan etkisini araştırmak amacıyla, tetraetilenpentamin (TEPA) monomerleriyle 2:1 mol oranında yürütülen polimerizasyonlar esnasında 100:1 ve 300:1 (BADEG:BTA) mol oranında BTA, paralel yürütülen deneylerde ortama eklenmiştir.

BTA varlığında yürütülen polimerizasyonlar ve yüzey kaplamaları, diğerleriyle birebir aynı şekilde gerçekleştirilmiş ve bu numunelerde korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Testler sonucunda, Şekil 4.23.'den görülebileceği gibi, özellikle 100:1 oranında BTA'nın kullanıldığı numunede BTA içermeyene oranla daha az korozyon tespit edilmiştir. Ancak numunelerin yüzey kaplama kalınlıklarının birebir aynı olamaması nedeniyle kesin bir

yargıya varabilmek için daha çok test sonucuna ihtiyaç duyulmaktadır. Yine de Şekil 4.23., BTA'nın anti-korozif etki gösterdiğine işaret etmektedir. BTA'nın metal yüzeyde ince bir tabaka ve/veya reçine ağ yapısında çapraz bağlar arasında bir araya gelip *bariyer* benzeri kümelenmeler oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. 23. 240 saat aşınma testi sonrası BADGE:TEPA (2:1) reçinesi yapısında korozyon inhibitörü olarak BTA'nın etkisi (a) BTA eklenmemiş numune, (b) BADGE:BTA = 300:1, (c) BADGE:BTA = 100:1

5. TOPLU SONUÇLAR

1. Bu tez çalışmasında yeni nesil sfero dökme demir olarak sınıflandırılan, ilgili standartta EN-GJS-600-10 kodu ile verilen, yüksek mekanik dayanıma sahip, sünek malzemenin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu metalik malzeme başta demir (Fe) olmak üzere; silisyum (Si), mangan (Mn), karbon (C), kükürt (S), alüminyum (Al), krom (Cr), magnezyum (Mg) gibi toplam 16 farklı elementin uygun oranlarda karışımı ile elde edilmiştir.
2. Üretimi Akpınar Döküm ve Makine Sanayi A.Ş.'de yapılan EN-GJS-600-10 kodlu sfero dökme demir malzemenin, kimyasal kompozisyonu, mikroyapısı ve mekanik özellikleri tespit edilmiştir. Yürütülen testler sonucunda sfero dökme demirler için belirtilen EN 1563 standardına uygunluk hem kimyasal kompozisyon, hem de mekanik ve mikroyapı özellikleri açısından sağlanmıştır.
3. Çoğunlukla savunma sanayi alanında kullanılan yeni nesil sfero malzemenin, çelik özelliklerine yakın, hem sünek, hem mukavemetli olmasının yanı sıra; çelikten daha hafif ve daha ucuz olması açısından avantajlı olduğu kanısına varılmıştır.
4. Yapılan analizler neticesinde, metalik malzemenin bileşimini oluşturan elementlerden karbon (C), silisyum (Si), magnezyum (Mg) ve manganın (Mn) hedeflenen mekanik ve mikroskobik özelliklerin elde edilmesinde bilhassa önemli olduğu tespit edilmiştir. Optik elektron mikroskobu incelemelerinde küresel grafitli dökme demire Mg aşılama ile verilen küreselleşme oranı, kürelerin yayılımı, şekilleri incelenmiştir ve numunelerin mikroyapılarında, kürelerin tam oluşmasına ve küreselleşme oranlarının % 75'in altına düşmemesine dikkat edilmiştir. Bu değer altında küreselleşme özelliği gösteren numunelerde mekanik değerlerin, özellikle de % uzamanın, istenilen değerin çok altında olduğu görülmüştür.
5. Numunelerin, zımparalama ve parlatma işlemi sonrasındaki optik mikroskop görüntülerinden % küreselleşme değerleri, dağlama işleminden sonra alınan optik mikroskop ve SEM görüntüleriyle ise malzeme içerisinde bulunan ferrit fazı ve perlit yapısı oranları belirlenmiştir. A kodlu numuneye ait dağlanmış mikroyapı ve SEM görüntülerinden, numunenin yaklaşık %99,9 oranında ferrit fazına sahip olduğu görülmüş, yapıda perlitik oluşumlara rastlanmamıştır. Bu durum, en fazla %5 perlitik yapı miktarına izin veren ilgili standardın karşılandığı anlamına gelmektedir.

6. Tez kapsamında üretilen yeni nesil EN-GJS-600-10 kodlu malzemenin yapısında gerçekten perlitik yapıların olup olmadığını daha iyi anlayabilmek amacıyla X-RD çalışmaları yürütülmüştür. A kodlu numuneye ait X-RD analiz sonucunda, yansıma şiddetlerinin sadece ferrit ve grafit fazından ibaret olduğu görülmüştür. Üretilen metalik malzemenin ferritik ana yapıda, küresel grafitli bir dökme demir olduğu ve yapısında perlitik oluşumların tespit edilebilir ölçüde bulunmadığı anlaşılmıştır.
7. Mikroyapı fotoğrafları çekilen numunelerden küreselleşme oranı % 80 ve üzeri olanların en iyi mekanik özellikleri sergiledikleri görülmüştür. Dolayısıyla metal malzemenin mekanik özellikleri üzerine, küreselleşme oranlarının büyük etkisi olduğu anlaşılmıştır.
8. Küreselleşmeyi etkileyen en önemli element olan magnezyumun kullanım miktarlarına bilhassa dikkat edilmesi gerektiği kanaatine varılmıştır. Döküm malzemenin nihai kimyasal analizinde; Mg miktarı % 0,040'dan az ise küreselleşmenin tam oluşmadığı, % 0,060'dan fazla ise kürelerin patladığı görülmüştür.
9. Dökme demir malzeme bileşiminde, silisyumun belirli değerleri (% 4,30 civarı) aşması durumunda, küreler etrafında birikerek grafit yapısını bozduğu görülmüştür. Optimum değer in altında ise, gerekli % uzama değerleri sağlanamamıştır.
10. Mangan miktarının belirtilen aralık değerlerini (% 0,1-0,3 civarı) aşması halinde malzemenin sertlik değerinin arttığı ve sünekliğinin düştüğü tespit edilmiştir.
11. Yapıda kullanılan diğer eser elementlerin bileşimleri optimum oranlarda ayarlanmadığında metalik yapının mekanik özelliklerinde istenilen standart değerlerin sağlanamadığı görülmüştür. Dolayısıyla kimyasal bileşimde bulunan 16 elementin tamamının mekanik özellikler ve mikroyapı oluşumlarında etkin olduğu sonucuna varılmıştır.
12. Tez kapsamında hazırlanan metal malzeme kullanım alanlarına bağlı olarak korozyona meyilli olduğundan, yüzey modifikasyonu basamaklı polimerizasyon yöntemi ile yüzeyin çeşitli monomerler varlığında hazırlanmış epoksi reçine ile kaplanması yoluyla gerçekleştirilmiştir.
13. Korozyona karşı direnci; metal yüzeye epoksi polimer malzeme kaplanarak yapılmıştır.
14. Yüzey kaplaması yönteminde, hazırlanan küp şeklindeki numunelerin taban yüzeyleri hariç diğer 5 yüzeyine epoksi reçine bir spatula yardımıyla sürülmüş ve toplamda 17 saatte kürleşme işleminin tamamlandığı görülmüştür.

15. Kürleşme işlemi tamamlanan numunelerin kaplama kalınlıkları ölçülmüş ve küp numunelerin en üst yüzeylerinde epoksi kaplamanın daha kalın olduğu, yan yüzeylerde epoksi reçine kürleşme prosesinde aktığı için tavan yüzeye kıyasla daha optimum değerlerde ve homojen dağılımlarda olduğu görülmüştür.
16. FTIR, Temas açısı ve XPS ölçümleri neticesinde, metal yüzeylerin epoksi reçine ile kaplandığını gösteren önemli bulgular elde edilmiştir.
17. Etilen glikol (EG) monomeri kullanılarak gerçekleştirilen epoksi oluşumunun korozyon önlemede etkin olamadığı görülmüştür. Bunun muhtemel sebebi, epoksi ve alkoller arasındaki reaksiyonların aminlere kıyasla çok daha yavaş yürümesi ve pek çok durumda bir katalizöre ihtiyaç duymasındır. Sentez esnasında bir katalizör kullanılmadığından, reçine oluşumunun yeterince etkin gerçekleşmediği düşünülmüş ve EG ile daha fazla yüzey modifikasyonunun yürütülmemesine karar verilmiştir.
18. Çok fonksiyonelli amin monomerleri arasında en hızlı kürleşme reaksiyonunun dört amin grubuna sahip olan TETA varlığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. İki amin grubu barındıran EDA ise en yavaş sertleşme hızına sahip monomer olarak tespit edilmiştir.
19. Korozyon testi sonuçlarına göre, numunelerin tasarımsal olarak istenmeyen keskin köşe ve kenarlara sahip olmalarına rağmen korozyona karşı yüksek direnç gösterdikleri tespit edilmiştir. Çalışılan 4 amin monomer içinde en zayıf direnç bir diamin olan EDA varlığında tespit edilmiştir.
20. -Tri, -tetra ve -penta (bilhassa -tetra ve -penta) aminler kullanılarak sentezlenen reçinelerin bariyer özelliklerinin daha iyi olduğu; koroziv gaz (ör: O₂), sıvı (ör: su) veya çözünmüş türlerin (ör: Na⁺, Cl⁻) polimer matrisi boyunca iç kısımlara doğru difüzyonuna engel olarak metalin korozyona uğramasına karşı daha şiddetli direnç gösterdiği kanaatine varılmıştır. Bunun temel sebebinin çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluklarının daha kısa olması ve/veya yüksek dallanma oranına bağlı olarak çapraz bağlar arasındaki serbest hacim bölgelerinin daha sık doldurulması ve böylece daha yüksek bariyer özelliklerinin elde edilmesi olduğu düşünülmüştür.
21. Basamaklı polimerizasyonun gerçekleştirildiği monomerler arasındaki stokiyometrik oranın iyi ayarlanmasının korozyona karşı dirençli bir reçine elde edilmesinde ne denli önemli olduğuna dair de önemli sonuçlar elde edilmiştir. EDA hariç diğer tüm numunelerde BADGE:amin monomer oranı 2:1 olan örnekler korozyona karşı daha yüksek direnç göstermiştir. 2:1 mol oranının, reçine yapısında

daha sık çapraz baę oluşumuna sebep olmuş olabileceği, çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluklarının ksalması ile bariyer özelliklerinin artmış olabileceği dūřunılmaktadır.

22. Korozyon testi sonrasında metalik yūzeylerin mikroskobik incelenmesi neticesinde yūzeylerin hiçbirinde blisterleřme tespit edilmemiřtir. Bu durum, yūzey kaplamasının dayanıklılıęını ve yūzeylerde boya kabarmalarına sebep olacak korozyonu arttıracak blisterleřmenin olmadıęını göstermesi açısından önemli bir bulgudur.
23. Bir korozyon inhibitörü olarak BTA'nın etkisi incelenmiř, BTA'nın korozyonu önlemede olumlu bir etki yarattıęına yönelik sonuçlar elde edilmiřtir. BTA'nın metal yūzeyde ince bir tabaka oluřturduęu ve/veya reçine içerisinde BTA moleküllerinin bir araya gelip kümelenerek bariyer benzeri yapılar oluřturmuř olabileceęi dūřunılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Anonim, Dökme Demirler, www.haddemetal.com/tr/download/dokmedemirler.pdf (Mayıs, **2018**).
- [2] Arda Çetin, Dökümhane El Kitabı, 3. Sayı, Eylül, **2016**.
- [3] Türkdöküm, TÜDÖKSAD, Ekim-Kasım-Aralık, **2012**.
- [4] Türkdöküm, TÜDÖKSAD, Ekim-Kasım-Aralık, **2014**.
- [5] EN 1563:2011. Founding – Spheroidal Graphite Cast Irons. European Committee for Standardization **2011**.
- [6] B. Duit, S. Değirmenci, B. Şirin. EN-1563 New generation ductile irons (Solid solution strengthened ductile irons). *Proceedings of the Ankiros 7th International Foundry Congress*, **2014**.
- [7] W. Stets, H. Löblich, G. Gassner, P. Schumacher. Solution strengthened ferritic ductile cast iron: Properties, production and application. *8th International Journal of Metalcasting*, **2014**.
- [8] H. Lin, T. Lui, L. Chen., Effect of Silicon Content on Intergranular Embrittlement of Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron Suffered from Cyclic Heating. *Materials Transactions*. 44, **2003**.
- [9] A. Alhussein, M. Risbet, A. Bastien, J.P. Chobaut, D. Balloy, J. Favergeon. Influence of Silicon and Addition Elements on the Mechanical Behavior of Ferritic Ductile Cast Iron. *Materials Science and Engineering: A*. 605, **2014**.
- [10] K.D. Milis, A.P. Gagnebin, N.B. Pilling, Cast Ferrous Alloys. *US Patent*, 2, 485-760, **1949**.
- [11] William D. Callister Jr, Materials Science and Engineering – An Introduction (5th ed.), *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 47, **2000**.
- [12] M.R. Vengateson, A.M. Vanghose, V. Mittal, *Thermal Properties of Thermoset Polymers*, (Second Edition) The Petroleum Institute, Abu Dhabi, **2016**.
- [13] Fen-Long Jin, Xiang Li, Soo-Jin Park, Synthesis and Application of Epoxy Resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11, **2015**.
- [14] An Seop Shin, Min Young Shan, Effects of Coating Thickness and Surface Treatment on the Corrosion Protection of Diglycidyl Ether Bisphenol-A based on Epoxy Coated Carbon Steel, **2010**.

- [15] Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), *Metallurji Alanı, Küresel Grafitli Dökme Demirler*, 521MM1284, Ankara, **2011**.
- [16] Amin Gruplarının Özellikleri ve Kullanım Alanları, <http://polivin.com.tr/urun-gruplari/aminler> (Mayıs, **2018**).
- [17] Armutçu M., Anticorrosion Coating Based on Poly (N-Vinylcarbazole), Polyaniline and their composites with oxide nanoparticle, **2009**.
- [18] Tracton, A., *Surface Coatings, Coatings Materials And Surface Coatings*, Taylor & Francis Group , New York, 41-45, **2006**.
- [19] Corrosion Theory, <https://corrosion-doctors.org/Principles/Theory.htm>, (Mayıs, **2018**).
- [20] Ray, S. S and Biswas, M., Water-dispersible conducting nanocomposites of polyaniline and poly_N- dioxide, *Synthetic Metals*, 108, 231-236, **2000**.
- [21] Mamaş, S., T. Kıyak, M. Kabasakaloğlu, A. Koç, The Effect of Benzotriazole on Brass Corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 93, pp.41-47, **2005**.
- [22] Mansfeld F., Smith T., E. P. Parry, Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper, *Corrosion*, 27(7), 289-294, **1971**.
- [23] Kiyoharu T., Junichi M., Atsunori M., Tsutomu M., Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method, *Chemistry of Materials*, 3(12), 590-592, **2000**.
- [24] Organik Kimya, <https://tr.khanacademy.org/science/organic-chemistry/alcohols-ethers-epoxides-sulfides>, (Mayıs, **2018**).
- [25] Asan, A., M. Kabasakaloğlu, M. Işıklan, Z. Kılıç, *Corrosion Science*, 47, 1534-1544, **2005**.
- [26] Lin, Bi-Lan, Jin-Tang Lu, Gang Kong, Effect of Molybdate Post-Sealing on the Corrosion Resistance of Zinc Phosphate Coatings on Hot-Dip Galvanized Steel, *Corrosion Science*, 50, 962-967, **2008**.
- [27] Wang, K., H. W. Pickering, K.G. Weil, *Journal of The Electrochemical Society*, 150, 176-180, **2003**.
- [28] Orkas J., Peura P., *Optimization of Solid Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron Production by Thermal Analysis and Solidification Simulation*, **2016**.
- [29] R. Kallbom, K.Hamberg, M.Wessen, L.E. Björkegren, On the Solidification Sequence of Ductile Iron Castings Chunky Graphite, *Materials Science and Engineering A*, 413-414, 346-351, **2006**.

- [30] Gudipati, C.S., Tan, M.B.H., Hussain, H., Liu, Y., He, C., Davis, T.P. Synthesis of poly(glycidyl methacrylate)-block- poly(penta- fluorostyrene) by RAFT: pre- cursor to novel amphiphilic poly(glyceryl methacrylate)-block-poly(penta- fluorostyrene). *Macromol. Rapid. Commun.* 29, 1902–1907, **2008**.
- [31] Barsbay, M., Kodama, Y., Güven, O. Functionalization of cellulose with epoxy groups via γ -initiated RAFT-mediated grafting of glycidyl methacrylate. *Cellulose* 21, 4067–4079. **2014**.
- [32] Lopez, L.C., Gristina, R., Ceccone, G., Rossi, F., Favia, P., d'Agostino, R.. Immobilization of RGD peptides on stable plasma-deposited acrylic acid coatings for biomedical devices. *Surf. Coat. Technol.* 200, 1000–1004. **2005**.
- [33] Flory, P.J., *Fundamental Principle of Condensation Polymerization*, Chemical Reviews, ACS Publications, **1946**.
- [34] Zapffe, C. A. and Sims, C. E., Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel, *AIME*, 145, 225-259, **1941**.
- [35] A. Shin, M. Shon, Effects of Coating Thickness and Surface Treatment on the Corrosion Protection of Diglycidyl Ether Bisphenol-A Based Epoxy Coated Carbon Steel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(6), 884-890, **2010**.
- [36] Garofalo, F., Chou, Y. T. and Ambegaokar, V., Effect of Hydrogen on Stability of Micro Cracks in Iron and Steel, *Acta Metall*, 8, 504-512, **1996**.
- [37] Tetelman, A. S., and Robertson, W. D., *The Mechanism of Hydrogen Embrittlement Observed in Iron-Silicon Single Crystals*, *TMS- AIME*. 224, 775-783, **1962**.
- [38] Tetelman, A. S., and Robertson, W. D., Direct Observation Analysis of Crack Propagation in Iron-3 pct Silicon Single Crystals, *Acta Metall*, 11, 415-426, **1963**.
- [39] Watson, J. W., Shen, Y. Z., Meshi, M., Effect of Cathodic Charging on the Mechanical Properties of Aluminium, *Metall. Trans. A*, 19, 2299, **1988**.
- [40] Krom, A. H. M., Bakker. A. and Koers. R. W., Modelling Hydrogen – Induced Cracking in Steel Using a Coupled Diffusion Stress Finite Element Analysis, *Int J Pres Pip*, 72, 139-147, **1997**.
- [41] Iino, M., The Extension of Hydrogen Blister-Crack Array in Linepipe Steels, *Metall Trans A*, 9A, 1581-1590, **1978**.
- [42] Garofalo, F., Chou, Y. T. and Ambegaokar, V., Effect of Hydrogen on Stability of Micro Cracks in Iron and Steel, *Acta Metall*, 8, 504-512, **1960**.

- [43] Tan, E., Tarakcilar, A. R., Dispinar, D., Blistering problems of strain induced melt activated aluminium alloys, *6th International Advanced Technologies Symposium, Fırat University, Elazig, Turkey*, 325- 328, **2011**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Büşra GÖKSU

Doğum Yeri: Ankara

Medeni Hali: Bekar

E-posta: goksu.bg@gmail.com

Adresi: Çankaya/ANKARA

Eğitim

Lisans: Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi

Akpınar Döküm ve Makine Sanayi A.Ş. / Kalite Kontrol Şefi (2016-2018)

Akpınar Döküm ve Makine Sanayi A.Ş. / Kalite Kontrol Müdürü (2018-halen)

Deneyim Alanları

Metal malzemeler, Döküm, Kalite Kontrol, Tahribatlı ve Tahribatsız Muayene, Ultrasonik Muayene (Level-2 Uzman), Kalite Yönetim Sistemleri vb.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:04/07/2018

Tez Başlığı / Konusu: Yeni nesil sünek dökme demir malzemenin basamaklı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan epoksi reçinelerle korozyona karşı korunması

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 84 sayfalık kısmına ilişkin, 08/06/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

04/07/2018

İmza

Adı Soyadı: Büşra GÖKSU
Öğrenci No: N14321478
Anabilim Dalı: Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Programı: Yüksek Lisans
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Doç. Dr. Murat BARSABAY
(Unvan, Ad Soyad, İmza)