



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**NİTRÜR ESASLI SERAMİK İNCE FİLM KAPLAMALARIN DENİZ SUYU
ORTAMINDAKİ TRİBOKOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

HAZIRLAYAN

SABRİ ALKAN

DANIŞMAN

PROF. DR. MUSTAFA SABRİ GÖK

BARTIN-2019



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NİTRÜR ESASLI SERAMİK İNCE FİLM KAPLAMALARIN DENİZ SUYU
ORTAMINDAKİ TRİBOKOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN

Sabri ALKAN

JÜRİ ÜYELERİ

- | | | |
|----------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Danışman | : Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK | - Bartın Üniversitesi |
| Üye | : Prof. Dr. İsmail Hakkı HELVACIOĞLU | - İstanbul Teknik Üniversitesi |
| Üye | : Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI | - Bartın Üniversitesi |
| Üye | : Dr. Öğr. Üyesi Okan ÜNAL | - Karabük Üniversitesi |
| Üye | : Dr. Öğr. Üyesi Derviş ÖZKAN | - Bartın Üniversitesi |

BARTIN-2019

KABUL VE ONAY

Sabri ALKAN tarafından hazırlanan “NİTRÜR ESASLI SERAMİK İNCE FİLM KAPLAMALARIN DENİZ SUYU ORTAMINDAKİ TRİBOKOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, 30.01.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK (Danışman)

Üye : Prof. Dr. İsmail Hakkı HELVACIOĞLU

Üye : Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Okan ÜNAL

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Derviş ÖZKAN

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. H. Selma ÇELİKİYAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK danışmanlığında hazırlamış olduğum “NİTRÜR ESASLI SERAMİK İNCE FİLM KAPLAMALARIN DENİZ SUYU ORTAMINDAKİ TRİBOKOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” başlıklı doktora tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

30.01.2019

Sabri ALKAN

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması uzun süren emeklerin bir ürünü olup birçok kişinin katkısını içermektedir. Öncelikle, tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK'e içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tezde jüri üyesi olma nezaketini gösteren, tezin incelenerek hatalarının düzeltilmesinde değerli vakitlerini harcayan sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail Hakkı HELVACIOĞLU'na, Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI'ya, Dr. Öğr. Üyesi Okan ÜNAL'a ve Dr. Öğr. Üyesi Derviş ÖZKAN'a şükranlarımı sunarım. Deneysel çalışmalarımın altyapısının oluşturulmasında büyük emeği ve katkıları bulunan Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı sayın hocam Prof. Dr. Şadi ŞEN'e teşekkür ederim. Numune hazırlama aşamalarında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar teknisyeni Cafer ÇALIK beyefendiye, kuzenim Mekatronik Öğretmeni Fatih KILIÇ'a ve Bartın Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü Ar. Gör. Mecit ÖGE'ye; kaplamaların yapılmasındaki kıymetli önerilerinden dolayı Ionbond Tinkap Ltd. Şti. Ülke Müdürü Özcan KARADAYI'ya; deniz suyu ve elektrolit içerik analizlerinde yardımcı olan Kimyager Polat ÇİÇEK'e ve nezdinde Ereğli Demir Çelik A.Ş.'ye; bazı çizimlerin hazırlanmasında katkı sağlayan Gemi İnşaatı Teknikeri Fatih Selim KARACA'ya; mikroskop görüntülerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı personeli Öğr. Gör. Halil EŞGİN'e ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma, “Seramik İnce Film Kaplanmış Pervane Şaftlarının Tribokorozyon Davranışlarının İncelenmesi” başlıklı ve 2017-FEN-CD-02 kod numaralı projeye Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Bartın Üniversitesi'ne teşekkür ederim. Bununla birlikte, çalışmalarım boyunca sabır gösterip desteklerini esirgemeyen eşim ve çocuklarıma şükranlarımı sunarım.

Sabri ALKAN

ÖZET

Doktora Tezi

NİTRÜR ESASLI SERAMİK İNCE FİLM KAPLAMALARIN DENİZ SUYU ORTAMINDAKİ TRİBOKOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Sabri ALKAN

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK

Bartın-2019, sayfa: 184

Metallerin deniz suyu ortamında gerçekleşen eş zamanlı aşınma ve korozyonu (tribokorozyonu) denizcilik endüstrisi için önemli bir problemdir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için yüksek fiyatlarına rağmen üstün mekanik ve korozyon dayanımlarından dolayı paslanmaz çelikler tercih edilmektedir. Bu çalışmanın amacı denizcilik endüstrisi için aşınma ve korozyon direnci artırılmış, uygun maliyetli makine ve ekipmanların geliştirilmesine katkı sağlamaktır.

Bu çalışmada denizcilik endüstrisinde çeşitli makine parçalarının yapımında kullanılan, paslanmaz çeliklerle benzer mekanik özelliklere sahip, görece olarak ucuz AISI 4140 karbon çeliği kullanılmıştır. AISI 4140 çeliğinin yüzey özelliklerini geliştirmek için plazma nitrürlü ve nitrürsüz örneklerine katodik ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemiyle nitrür esaslı seramik ince film kaplamalar (CrN, TiN ve AlTiN) yapılmıştır. Altlık malzeme ve tüm kaplamaların alümina (Al_2O_3) bilyaya karşı kayma temaslı tribokorozyon davranışları oda sıcaklığında %2,38 NaCl oranına sahip doğal deniz suyu ortamında incelenmiştir. Çalışmanın verimliliğinin kontrol edilebilmesi amacıyla aynı şartlar altında AISI 316 paslanmaz çelik üzerinde de tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilerek karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılmıştır. Kaplamaların yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), X ışınları kırınımı (XRD), enerji dağılımlı

izgeölçümü (EDS) ve optik mikroskop kullanılarak belirlenmiştir. AISI 316, AISI 4140 malzemelerin ve plazma nitrürlü/nitrürsüz CrN, TiN, AlTiN kaplamaların doğal deniz suyu ortamındaki aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışları 2,5 N ve 5 N yükler, -1 V, 0,3 V ve açık devre potansiyelleri (OCP) altında incelenmiştir. -1 V ile 2 V gerilimler arasında 1 mV/s tarama hızında tüm malzeme ve kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Deneyle ileri-geri hareket yapan disk üzerinde kayan bilya (ball-on-disk) tipinde aşınma cihazına entegre edilmiş potansiyostatla birlikte yapılmıştır. Açık devre potansiyeli altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneylerinden elde edilen elektrolitlerin elementsel içeriği İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) yöntemiyle analiz edilmiştir. Aşınma izinden gerçekleşen malzeme kayıpları optik mikroskop yardımıyla belirlenmiştir.

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda, kaplama öncesi yapılan plazma nitrürlemenin ve tüm kaplamaların AISI 4140 malzemenin aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışlarını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Yük artışıyla birlikte tüm potansiyelerde aşınma oranının arttığı ve korozyon potansiyelinin azaldığı belirlenmiştir. Anodik potansiyel (0,3 V) altında çukurcuk korozyonu oluşumu artmıştır. Bununla birlikte kaplamalarda yorulma kaynaklı mikro çatlaklar, tabakalı kırılmalar gibi mekanik hasarların yanında, mikro çatlaklara Cl iyonu sızması sonucu ortaya çıkan korozyon hasarları da tespit edilmiştir. Malzeme kayıplarının katodik potansiyelden anodik potansiyele gittikçe arttığı belirlenmiştir. Farklı potansiyeller altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda ortaya çıkan malzeme kayıpları değerlendirildiğinde plazma nitrürlenmiş CrN kaplamalar her koşulda en başarılı sonuçlara sahip olmuştur. Plazma nitrürlenmiş TiN kaplamaların deniz suyu ortamında kullanımı ikinci derecede uygun bulunurken, AlTiN kaplamaların kullanımı uygun bulunmamıştır. Sonuç olarak deniz suyu ortamında plazma nitrürlenmiş ve doğru seramik ince filmle kaplanmış AISI 4140 çeliğin paslanmaz çeliklerin yerine kullanımının teknik ve ekonomik açıdan mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Denizcilik endüstrisi; gemi inşaatı ve makineleri, deniz suyu; aşınma; korozyon; tribokorozyon; plazma nitrüleme; seramik ince film kaplama.

Bilim Kodu: 625.02.05

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF TRIBOCORROSION BEHAVIOUR OF NITRIDE BASED CERAMIC THIN FILM COATINGS IN SEA WATER

Sabri ALKAN

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Thesis Advisor: Prof. Mustafa Sabri GÖK

Bartın-2019, pp: 184

The simultaneous wear and corrosion (tribocorrosion) of the metals in the sea water environment is a major problem for the marine industry. In order to overcome this problem, stainless steels are preferred because of their superior mechanical and corrosion resistance despite their high prices. The aim of this study is to contribute the development of cost-effective and wear and corrosion resistance increased machinery and equipment for the marine industry.

In this study, relatively inexpensive AISI 4140 carbon steel used for the construction of various machine parts in the marine industry with similar mechanical properties to stainless steels was employed. Nitride-based ceramic thin film coatings (CrN, TiN and AlTiN) were made by cathodic arc Physical Vapor Deposition (PVD) method to improve the surface properties of plasma nitrided and non-nitrided samples of AISI 4140 steel. Tribocorrosion behaviors of substrate material and the coatings in sliding contact against with the alumina (Al_2O_3) ball were investigated in a natural seawater environment with a ratio of 2,38% NaCl at room temperature. In order to be able to control the efficiency of the study, tribocorrosion tests were performed on AISI 316 stainless steel under identic conditions and comparative evaluations were made. The structural properties of the coatings were determined using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-

distributed spectroscopy (EDS) and optical microscope. Wear, corrosion and tribocorrosion behavior of AISI 316, AISI 4140 materials and CrN, TiN, AlTiN coatings of plasma nitrided/non-nitrided were investigated under 2,5 N and 5 N loads, -1 V, 0,3 V and Open Circuit Potentials (OCP) in natural seawater environment. Potentiodynamic polarization tests of all materials and coatings were carried out between 1 V and 2 V voltages and 1 mV/s scanning rate. The experiments were carried out with the reciprocating ball-on-disc type tribometer integrated with potentiostat. The elemental content of the electrolytes obtained from tribocorrosion experiments under open circuit potential (OCP) was analyzed by Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) method. Material losses from wear track were determined by optical microscope.

As a result of the experiments and analyzes, it was determined that plasma nitriding before the coating and all coatings implementation improved the wear, corrosion and tribocorrosion behaviors of AISI 4140 material. It was determined that the wear rate increased and corrosion potential decreased in all potentials with load increase. The formation of pitting corrosion under anodic potential (0,3 V) increased. In addition to mechanical damages such as fatigue-induced micro cracks and delamination fractures, corrosion damage caused by the leakage of Cl ion into micro cracks was also determined. It was determined that material losses were increased from cathodic potential to anodic potential. Plasma nitrided CrN coatings were observed to have the most successful results under all conditions when the material losses resulting from the tribocorrosion tests under different potentials were evaluated. The use of plasma nitrided TiN coatings in the seawater environment was found to be suitable in the second degree, while AlTiN coatings was not found to be suitable. As a result, it was determined that the use of AISI 4140 steel with plasma nitrided and coated with correct film instead of the stainless steels is technically and economically feasible in sea water environment.

Key Words: Marine industry, ship building and engines, sea water, wear, corrosion, tribocorrosion, plasma nitriding, ceramic thin film coating.

Science Code: 625.02.05

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Arka Plan	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	1
1.3 Çalışmanın Ana Hatları ve İçeriği	2
BÖLÜM 2 TRİBOLOJİ	4
2.1 Giriş	4
2.2 Sürtünme	4
2.3 Aşınma	6
2.3.1 Aşınma Tanımları ve Birimleri	9
2.3.2 Tribolojik Laboratuvar Ortamı Test Parametreleri.....	10
2.3.3 Aşınma Miktarı Ölçümleri.....	13
2.4 Yağlama	13
BÖLÜM 3 KOROZYON TEORİSİ VE ELEKTROKİMYASAL İLKELER.....	15
3.1 Giriş	15
3.2 Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması.....	15
3.3 Korozyon Termodinamiği.....	17
3.4 Polarizasyon ve Korozyon Kinetiği	18

3.5	Elektrokimyasal Potansiyellerin Ölçülmesi	23
3.6	Elektrokimyasal Polarizasyon Yöntemleri	25
3.6.1	Galvanostatik Polarizasyon Yöntemi	25
3.6.2	Potansiyostatik Polarizasyon Yöntemi	26
3.7	Korozyon Hızı Tayin Yöntemleri	27
3.7.1	Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	28
3.7.2	Polarizasyon Direnci Yöntemi	29
3.7.3	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	31
3.7.4	Elektrokimyasal Gürültü Ölçümü Yöntemi (ENM).....	31
3.8	Elektrokimyasal Pasiflik	32
3.9	Korozyon Türleri	35
3.9.1	Homojen Korozyon	36
3.9.2	Aşınmalı Korozyon	36
3.9.3	Galvanik Korozyon	37
3.9.4	Erozyonlu Korozyon	39
3.9.5	Titreşimli (Fretting) Korozyon	41
3.9.6	Aralık (Çatlak) Korozyonu.....	41
3.9.7	Çukurcuk Korozyonu	42
3.9.8	Kabuk Altı (Pullanma) Korozyonu	45
3.9.9	Seçimli Korozyon.....	46
3.9.10	Taneler Arası Korozyon	46
3.9.11	Gerilim (Stres) Korozyonu	48
3.9.12	Yorulmalı Korozyon.....	49
 BÖLÜM 4 AŞINMA VE KOROZYON AÇISINDAN YÜZEY MÜHENDİSLİĞİ		51
4.1	Giriş	51
4.2	Isıl İşlemler ve Plazma Nitrüleme	51
4.2.1	Nitrüleme.....	52
4.2.2	Plazma Nitrüleme.....	53
4.3	Kaplama Yöntemleri ve Seramik İnce Film Kaplamalar.....	54
4.3.1	Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi	56
 BÖLÜM 5 TRİBOKOROZYON		68

5.1	Giriş	68
5.2	Denizcilik Endüstrisinde Tribokorozyon	71
5.3	Tribokorozyon Sistemi	77
5.4	Tribokorozyonda Aşınma-Korozyon Sinerjisi.....	82
5.5	Tribokorozyonda Elektrokimyasal Yaklaşımlar	84
5.5.1	Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	85
5.5.2	Açık Devre Potansiyeli (OCP) Altında Aşınma	86
5.5.3	Kontrollü Potansiyel Altında Aşınma	88
BÖLÜM 6 LİTERATÜR ÖZETİ.....		93
BÖLÜM 7 DENEYSEL ÇALIŞMA		112
7.1.	Malzeme ve Numune Hazırlama	112
7.2.	Ön İşlemler ve Kaplama	113
7.3.	Karakterizasyon	114
7.4.	DeneySEL Altyapı ve Deney Tasarımı	117
7.5.	Kullanılan DeneySEL Yöntemler ve Sonuçların Değerlendirilmesi.....	119
BÖLÜM 8 BULGULAR VE TARTIŞMA		123
8.1	Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri.....	123
8.1.1	AISI 4140	123
8.1.2	AISI 316	123
8.1.3	CrN Kaplama.....	124
8.1.4	TiN Kaplama	126
8.1.5	AlTiN Kaplama	127
8.2	Açık Devre Potansiyeli Altında Tribokorozyon Davranışı.....	129
8.2.1	AISI 4140	129
8.2.2	AISI 316	132
8.2.3	CrN Kaplama.....	135
8.2.4	TiN Kaplama	140
8.2.5	AlTiN Kaplama	146

8.3	Potansiyostatik Gerilim Altında Tribokorozyon Davranışı	151
8.3.1	0,3 V Gerilim.....	151
8.3.2	(-1) V Gerilim.....	154
8.4	Karşılaştırmalı Değerlendirmeler (Tartışma).....	158
8.4.1	Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	158
8.4.2	Farklı Gerilimler Altında Tribokorozyon Davranışı	159
8.4.3	Aşınma Korozyon Sinerjisi ve Toplam Malzeme Kaybı.....	162
8.4.4	Ekonomik Değerlendirme.....	167
BÖLÜM 9 SONUÇLAR VE ÖNERİLER		168
9.1	Sonuçlar	168
9.2	Öneriler	171
KAYNAKLAR.....		173
ÖZGEÇMİŞ.....		184

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
2.1: Sürtünme direncinin tanımlanmasında kullanılan fiziksel model.....	5
2.2: Tribolojik sistemlerin kinematikleri.....	6
2.3: Mikroskobik boyutta sürtünmenin oluşumu	7
2.4: Aşınma mekanizmaları.....	8
2.5: Kayma temaslı aşınmaların mekanizmaları	9
2.6: Sürtünme ve aşınma tanımı modeli.....	10
2.7: Yüzey düzensizlikleri ve deformasyonlar	10
2.8: Tribosistem elemanları, giriş ve çıkış parametreleri	11
2.9: Tribolojik testlerde kullanılan aşınma deney düzenekleri.....	12
2.10: Yağlama rejimleri.....	14
3.1: Asit elektrolit içinde demir-platin korozyon hücresi.....	16
3.2: Eş dağılımlı ve lokal korozyon.	16
3.3: Korozyon hücresinin polarizasyonu.....	20
3.4: Kuramsal anodik ve katodik polarizasyon diyagramı	22
3.5: Doymuş kalomel elektrotun yapısı.....	23
3.6: Galvanostatik yöntemde aygıtsal yapı	26
3.7: Potansiyostatik yöntemde aygıtsal yapı.	27
3.8: Korozyon ölçümünde kullanılan temel elektrokimyasal yöntemler	28
3.9: Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.	29
3.10: Polarizasyon direncine ait akım-potansiyel grafiği.....	30
3.11: Korozyon tepkimesinin benzetişimi için kullanılan elektrik devreleri	31
3.12: Aktif ve aktif → pasif dönüşümlü metallere ait anodik polarizasyon eğrileri.	33
3.13: Metallerin anodik tavrını yansıtan potansiyostatik polarizasyon eğrisi.	34
3.14: Korozyon türleri.	35
3.15: Tipik bir galvanik korozyon hücresi ve galvanik korozyonun oluşumu.....	37
3.16: Katot/anot yüzey alanları oranının galvanik korozyona etkisi.	39
3.17: Kaviteasyonun oluşum aşamaları	40
3.18: Döküm çelikten üretilmiş pompa çarkının kaviteasyonu.....	40
3.19: Titreşimli korozyon oluşum mekanizması.	41
3.20: Aralık korozyonunun oluşum mekanizması.....	42
3.21: Çukurcuk korozyonunun oluşumu	44

3.22: Çukurcuk korozyonunda kısmi reaksiyonlar.....	44
3.23: Kabuk altı korozyonu.....	45
3.24: Fili form korozyonunun oluşumu.....	46
3.25: AISI 304 paslanmaz çelikte taneler arasında krom karbür çökeltisi.....	47
3.26: Gerilim kaynaklı taneler arası korozyon.....	48
3.27: Yorulmalı korozyonu etkileyen değişkenler.....	49
4.1: Isıl işlem yöntemleri.....	52
4.2: Kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması.....	55
4.3: Kaplama yöntemlerine göre kaplama kalınlıkları.....	55
4.4: Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri.....	57
4.5: Sıçratma mekanizması.....	59
4.6: Sıçratma mekanizması.....	60
4.7: Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.....	61
4.8: Katodik ark FBB yöntemi.....	63
4.9: Ark oluşum mekanizması.....	64
5.1: Çapa zincirinde tribokorozyon kaynaklı tahribat.....	73
5.2: Açık deniz petrol platformlarında tribokorozyon.....	74
5.3: Küçük teknelerde konvansiyonel pervane-şaft sevk sistemi.....	75
5.4: Sulu yatak sistemi.....	76
5.5: Sulu yatak sisteminde kullanılan pervane şaftlarında gerçekleşen hasarlar.....	76
5.6: Tribokorozyon çalışmalarında temel parametreler ve deney düzeneği.....	78
5.7: Tribokorozyon test prosedürü.....	79
5.8: Tribokorozyon çalışmalarında sık kullanılan aşınma test düzenekleri ve hareket mekanizmaları.....	80
5.9: Aşınma cihazlarındaki hareket tiplerinin üstten görünümü.....	80
5.10: İleri-geri hareket mekanizmalı tribokorozyon hücresi.....	81
5.11: Kayma temasında karşıt cisimlerin temas geometrileri.....	82
5.12: Korozyonun aşınma ve aşınmanın korozyon üzerindeki sinerjistik etkileri.....	83
5.13: AISI 316 çeliğin 0,5 M H ₂ SO ₄ elektroliti içinde korozyon, tribokorozyon şartlarında ve gürültü ölçümü yöntemiyle elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	86
5.14: Pasif metallerin açık devre potansiyelinin potansiyostatla ölçümü.....	87
5.15: AISI 301, 316L, CrSiN ve DLC kaplamaların açık devre potansiyelleri.....	88
5.16: Ti6Al4V alaşımının açık devre potansiyeli altında tribokorozyonu.....	88

5.17: Kontrollü potansiyel altında aşınma testi	89
5.18: Potansiyostatik anodik polarizasyon testinde reaksiyonlar	89
5.19: Anodik polarizasyon testinde akımın zamanla değişimi	91
5.20: Katodik kontrol altında aşınma deneyi	92
6.1: Pasif metaller için malzeme akışı ve reaksiyonlarını içeren tribokorozyon sistemi	96
6.2: Aşınmanın korozyon potansiyeli üzerindeki etkisi	99
6.3: Sabit potansiyel altında aşınmanın korozyon akımı üzerindeki etkisi	100
6.4: Lokal korozyon ve aşınma izi ile geri kalan yüzey arasındaki galvanik etki	101
6.5: 0,5 M H ₂ SO ₄ içinde AISI 316 çeliğin 0,3 V gerilim, farklı frekans ve yükler altında aktif aşınma iz alanındaki değişim	104
7.1: Tüm kaplamalara ait XRD analiz sonuçları	115
7.2: Nitrüleme ve kaplama karakterizasyonu	116
7.3: Tribokorozyon deney düzeneği ve bileşenleri	118
7.4: Korozyon haznesi perspektif görünüşü ve boyuna kesiti	119
7.5: AlTiN kaplamaya ait aşınma izinin optik profilometri görüntüsü	121
7.6: Deneysel yöntem ve süreçler	122
8.1: AISI 4140 çeliğin yüksüz ve 5N yük altındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	123
8.2: AISI 316 paslanmaz çeliğin yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	124
8.3: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz CrN kaplamaların yüksüz ve 2,5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	125
8.4: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz CrN kaplamaların yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	125
8.5: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz TiN kaplamaların yüksüz ve 2,5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	126
8.6: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz TiN kaplamaların yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	127
8.7: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz AlTiN kaplamaların yüksüz ve 2,5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	128
8.8: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz AlTiN kaplamaların yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	129
8.9: 5N yük altında AISI 4140 altlık malzemenin açık devre potansiyeli	130

8.10: AISI 4140 altlık malzemenin 5 N yük altında deniz suyu içindeki sürtünme katsayısı.....	130
8.11: AISI 4140 altlık malzemenin 5 N yük ve OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri.....	131
8.12: OCP altında AISI 4140'ın aşınma izi görüntüsü ve EDS analizi.....	132
8.13: 5 N yük altında AISI 316 malzemenin açık devre potansiyeli.....	133
8.14: AISI 316 malzemenin 5 N yük altında deniz suyu içindeki sürtünme katsayısı.....	134
8.15: AISI 316 malzemenin 5 N yük ve açık devre potansiyeli altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri.....	134
8.16: Açık devre potansiyeli altında AISI 4140'ın aşınma izi görüntüsü ve EDS analizi.	135
8.17: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz CrN kaplamaların 2,5 N ve 5 N yük altında açık devre potansiyelleri.	136
8.18: Açık devre potansiyeli altında CrN kaplamaların sürtünme katsayıları.	137
8.19: CrN kaplamaların OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri.....	138
8.20: OCP altında CrN kaplamaların aşınma izi ve çevresinin EDS analizleri.	139
8.21: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz TiN kaplamaların 2,5N ve 5N yük altında OCP'leri..	141
8.22: Açık devre potansiyeli altında TiN kaplamaların sürtünme katsayıları.	142
8.23: TiN kaplamaların OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri	143
8.24: OCP altında TiN kaplamaların aşınma izi ve çevresinin EDS analizleri.	144
8.25: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz AlTiN kaplamaların 2,5 N ve 5 N yük altında açık devre potansiyelleri.	147
8.26: Açık devre potansiyeli altında AlTiN kaplamaların sürtünme katsayıları.	147
8.27: AlTiN kaplamaların OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri	149
8.28: OCP altında AlTiN kaplamaların aşınma izi ve çevresinin EDS analizleri.	150
8.29: 0,3 V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında zamanla akımdaki değişim.....	152
8.30: 0,3 V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında sürtünme katsayıları.	152
8.31: 0,3 V potansiyostatik gerilim ve 2,5 N yük altında sürtünme katsayıları.	153
8.32: 0,3 V anodik potansiyel altında tüm kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.	154
8.33: (-1) V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında zamanla akımdaki değişim.....	155
8.34: (-1) V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında sürtünme katsayıları.	156
8.35: (-1) V potansiyostatik gerilim ve 2,5 N yük altında tüm kaplamaların sürtünme katsayıları.	156
8.36: (-1) V katodik potansiyel altında tüm kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri. ..	157
8.37: Tüm kaplama ve altlık malzemelerin 5 N yük altında açık devre potansiyelleri.	160

8.38: Tüm kaplama ve malzemelerin 5 N yük altında sürtünme katsayıları.	160
8.39: Tüm kaplamaların 2,5 N yük altında sürtünme katsayıları.	161
8.40: 2,5 N yük ve OCP altında tüm kaplamalara ait aşınma izi kesitleri.....	163
8.41: 5 N yük ve OCP altında tüm kaplama ve malzemelere ait aşınma izi kesitleri.	163
8.42: OCP ve farklı yükler altında aşınma izi hacimleri.	164
8.43: 5 N yük ve (-1) V gerilim altında tüm kaplama ve malzemelere ait aşınma izi kesitleri.	165
8.44: 5 N yük altında ve 0,3 V gerilim altında tüm kaplama ve malzemelere ait aşınma izi kesitleri.....	165
8.45: 5 N yük ve farklı potansiyeller altında aşınma izi hacimleri.	166

TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
3.1: Elektrokimyasal gerilim dizini.....	24
4.1: İnce sert film kaplamalar ve özellikleri.....	66
5.1: Aşınma mekanizmasına bağlı olarak tribokorozyon çeşitleri.....	70
5.2: Mühendislik malzemelerinin bozunum kaynakları ve bağlı oranları.....	72
7.1: AISI 4140 ve AISI 316 malzemenin ağırlıkça elementsel bileşim oranları.....	112
7.2: Numune yüzeyi iyon bombardımanı değişkenleri.....	114
7.3: Numune kaplama işlemi değişkenleri.....	114
7.4: Plazma nitrülenmiş kaplamaların Vickers sertlik ölçüm değerleri.....	117
7.5: DeneYlerde kullanılan doğal deniz suyu içeriği.....	117
7.6: DeneYlerde kullanılan parametreler.....	119
8.1: CrN kaplamalara ait elektrolitin ICP-OES sonuçları.....	140
8.2: TiN kaplamalara ait elektrolitin ICP-OES sonuçları.....	145
8.3: AlTiN kaplamalara ait elektrolitin ICP-OES sonuçları.....	151
8.4: Malzeme ve kaplamaların Türkiye şartlarındaki fiyatları.....	167

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	:	Amper (Akım)
Al ₂ O ₃	:	Alüminyum oksit
Ag/AgCl	:	Gümüş/gümüş klorür
Al	:	Alüminyum
BN	:	Bor nitrür
Ca	:	Kalsiyum
Cl	:	Klor
Cr-AlN	:	Krom-alüminyum nitrür
CrCN	:	Krom karbo nitrür
CrN	:	Krom nitrür
Cu	:	Bakır
E	:	Korozyon hücresinin elektromotor kuvveti
E _ç	:	Çukurcuk potansiyeli
E _F	:	Flade potansiyeli
E _{kor}	:	Korozyon potansiyeli
E _p	:	İlk pasifleşme potansiyeli
F _f ve F _μ	:	Sürtünme kuvveti
F _N	:	Normal kuvvet
H ₂ PO ₄	:	Fosforik asit
H ₂ SO ₄	:	Sülfürik asit
HV	:	Vickers Hardness (Vicker Sertlik Ölçeği)
I _{kor} ve I _{corr}	:	Korozyon akımı
I _{mak}	:	En yüksek akım değeri (Korozyon akımı)
i	:	Korozyon akım yoğunluğu
i _a	:	Anodik akım

i_{ip}	:	İkincil pasifleşme yoğunluğu
i_p	:	Pasifleşme akım yoğunluğu
i_{pas}	:	Pasif akım yoğunluğu
i_w	:	Aşınma altında anodik akım
M	:	Molar
M_{kor}	:	Korozif etkilerden kaynaklanan malzeme kaybı
M_{k-m}	:	Korozyon etkisiyle mekanik aşınmadaki artış
M_{mek}	:	Mekanik etkilerden kaynaklanan malzeme kaybı
M_{m-k}	:	Mekanik etkilerle korozyondaki artış
M_{snj}	:	Aşınma-korozyon sinerjisinden kaynaklanan malzeme kaybı
M_{top}	:	Toplam malzeme kaybı
$MgCl_2$:	Magnezyum klorür
MHz	:	Mega Hertz
MoS_2	:	Molibden sülfür
$MoS-Ti_2$:	Molibden sülfür - tiyanyum
mV	:	mili Volt
MoV	:	Molibden volfram
N	:	Newton (Kuvvet)
n	:	Gram elektron sayısı
n_j	:	Valans elektronların sayısı
NaCl	:	Sodyum klorür
$NaClO_4$:	Sodyum perklorat
NbN	:	Niyobyum nitrür
NaOH	:	Sodyum hidroksit
Na_2SO_4	:	Sodyum sülfat
R	:	Gaz sabiti
R_Ω	:	Resesif ortam direnci

R_p	:	Kapasitif direnç
r	:	Elektrolitik direnç
s	:	Kayma mesafesi
S_3N_4	:	Silisyum nitrit
$Si(OH)_4$:	Silisik asit
T	:	Mutlak sıcaklık
Ti	:	Titanyum
$TiAlCN$:	Titanyum alüminyum karbo nitrür
$TiAlN$:	Titanyum alüminyum nitrür
TiB	:	Titanyum borür
TiB_2	:	Titanyumdiborit
$TiBN$:	Titanyum bor nitrür
TiC	:	Titanyum karbür
$TiCN$:	Titanyum karbo nitrür
TiN	:	Titanyum nitrür
$TiSiCN$:	Titanyum silisyum karbo nitrür
$TiZrN$:	Titanyum zirkonyum nitrür
V	:	Volt (Gerilim)
v	:	Hız
W	:	Aşınma hacmi
W^c	:	Korozif etkilerden kaynaklanan malzeme kaybı
W_{cm}	:	Korozif etkilerin mekanik şartlara (aşınmaya) etkisi
W^m	:	Mekanik etkilerden kaynaklanan malzeme kaybı
W_{mc}	:	Mekanik etkilerin (aşınmanın) korozyona etkisi
W^s	:	Aşınma-korozyon sinerjisinden kaynaklanan malzeme kaybı
WC	:	Tungsten karbür
WC/Co	:	Tungsten karbür-kobalt

ZrB	:	Zirkonyum borür
ZrN	:	Zirkonyum nitrür
ZrO ₂	:	Zirkonyum dioksit
ΔE	:	Gerilim farkı
ΔG	:	Serbest enerji değişimi
Å	:	Angstrom
β_a	:	Anodik Tafel sabiti
β_c	:	Katodik Tafel sabiti
C ₀	:	Elektriksel çift tabaka
E ⁰	:	Standart elektrot potansiyeli
μ	:	Sürtünme katsayısı
μm	:	Mikron metre
κ	:	Aşınma oranı
η'_a	:	Anot üst potansiyeli
η'_k	:	Katot üst potansiyeli

KISALTMALAR

AC	:	Alternatif Akım (Alternate Current)
AISI	:	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü (American Iron and Steel Institute)
ASTM	:	Amerikan Test ve Malzeme Kuruluşu (American Society for Testing and Materials)
CE	:	Karşıt Elektrot (Counter Electrode)
CoF	:	Sürtünme Katsayısı (Coefficient of Friction)
CoW	:	Aşınma Katsayısı (Coefficient of Wear)
DC	:	Doğru Akım (Direct Current)
EDS	:	Enerji Dağılımlı İzgeölçümü (Energy Dispersive Spectroscopy)

EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
ENM	: Elektrokimyasal Gürültü Ölçümü (Electrochemical Noise Measurement)
Emk	: Elektromotor kuvvet
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
OCP	: Açık Devre Potansiyeli (Open Circuit Potential)
PD	: Polarizasyon Direnci
PDP	: Potansiyodinamik Polarizasyon
PN	: Plazma Nitrülenmiş
RE	: Referans Elektrot (Reference Electrode)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
TP	: Tafel Polarizasyonu
XRD	: X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction)
WE	: Çalışma Elektrotu (Working Electrode)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Arka Plan

Aşınma ve korozyon birçok malzeme için ömür azaltıcı bir etkiye sahiptir. Tribolojik etkiler (aşınma, sürtünme ve yağlama) ve korozyonun aynı anda görülmesi (tribokorozyon) durumunda ise karşılıklı etkileşimlerden dolayı malzeme kaybı daha da artmaktadır. Aşınma ve korozyon kayıplarının görüldüğü birçok endüstri dalı için tribokorozyon oldukça önemli bir araştırma konusudur. Denizcilik endüstrisi de bu endüstri dallarından biridir. Denizcilik endüstrisinde kullanılan açık deniz sondaj milleri, açık deniz rüzgar ve akıntı türbin dişlileri, pervaneler, şaftlar, valfler gibi ekipmanlar; soğutma, balast, yakıt devreleri gibi sistemler tribokorozyonun olumsuz etkilerinden muzdariptir. Tribokorozyonun denizcilik ekipmanları, gemi makineleri ve sistemleri üzerindeki sinerjistik etkilerini en aza indirmeye katkı sağlama isteği bu çalışmanın yapılmasını teşvik etmiştir.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Deniz suyu ortamının metaller üzerindeki yıpratıcı etkisi, metallerin etkin bir şekilde korunmalarını gerektirmektedir. Buna ek olarak denizcilik endüstrisinde kullanılan makine ve ekipmanlar aşınmaya maruz kalabilmektedir. Hem aşınma hem de korozif etkilerin aynı anda görülmesi sonucunda ortaya çıkan tribokorozif etkilerin önlenmesi bu açıdan önem arz etmektedir.

Denizcilik endüstrisindeki uygulamalarda yüksek mekanik ve korozyon dayanımlarından dolayı çoğunlukla paslanmaz çelikler tercih edilmektedir. Bununla birlikte paslanmaz çeliklerin yüksek maliyetli oluşu üretilen makine, ekipman ve parçaların fiyatlarına yansımaktadır. Bu nedenle paslanmaz çeliklere alternatif malzemelerin ya da koruma yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda aşınma ve korozyon etkilerinden korunmak için yüzeyin izole edilmesi önemli bir çözüm yöntemidir. Malzeme yüzeyini

izole edip korozyon etkilerinden korumak için boyalar, yüksek dayanım gerektiren durumlarda ise seramik ince film kaplamalar tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, paslanmaz çeliklere göre uygun maliyetli, yüksek mekanik dayanımlı çeliklerin seramik ince filmlerle kaplanarak deniz suyu ortamında hizmet verebilecek şekilde aşınma ve korozyon dirençlerinin artırılması ve tribokorozyon davranışlarının belirlenmesidir. Böylece paslanmaz çeliklere alternatif olabilecek uygun maliyetli malzeme, makine ve ekipmanların geliştirilmesine katkı sağlanmış olacaktır.

Bu çalışmada altlık malzeme olarak pervane şaftı, krank şaft, sondaj ağırlık borusu, piston rotu, dişli ve çeşitli makine parçalarının yapımında kullanılan ve bir krom-molibden (ıslah) çeliği olan AISI 4140 kullanılmıştır. Çalışma kapsamında AISI 4140 malzemedeki numuneler üretilmiş, üretilen numunelerin yarısı herhangi bir ön işlem görmeden, diğer yarısı ise plazma nitrüldenikten sonra Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) (Physical Vapor Deposition-PVD) yöntemiyle kaplanmış ve doğal deniz suyu ortamında kayma temaslı tribokorozyon davranışları incelenmiştir. Çalışmanın verimliliğinin kontrol edilebilmesi amacıyla altlık malzeme olan AISI 4140 ile korozyon ve mekanik dayanımı yüksek bir paslanmaz çelik türü olan AISI 316 üzerinde de tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

1.3 Çalışmanın Ana Hatları ve İçeriği

Çalışmanın Birinci Bölümünde çalışılan konunun arka planı, amacı ve kapsamı konusunda öz bilgi sağlanmıştır.

İkinci, Üçüncü ve Dördüncü Bölümde tez çalışmasının literatürdeki ana iskeletini oluşturan triboloji, korozyon ve yüzey mühendisliği konularının tribokorozyon olgusunu destekleyecek nitelikte kuramsal özeti verilmiştir.

Beşinci Bölümde tribokorozyonun tanımına ve denizcilik endüstrisi için önemine yer verilmiştir. Bununla birlikte bu bölümde kayma temaslı kazımalı aşınma mekanizmasındaki tribokorozyon sistemi, kullanılan teknikler ve deneysel yöntemler açıklanmıştır.

Altıncı Bölümde bugüne kadar yapılmış literatür derlemelerine ve literatürdeki çalışmaların karşılıklı eleştirel yorumlanmasına yer verilmiştir.

Yedinci Bölümde ise yapılan deneysel çalışma açıklanmıştır. Bu bölümü numunelerin hazırlanmasından deney sonuçlarının elde edilmesine kadar ki süreçte yapılanlar oluşturmaktadır.

Sekizinci Bölüm deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin sunumundan ve bu sonuçlara ait kısa tartışmaların literatürle desteklendiği bölümlerden oluşmaktadır. Aynı zamanda bu bölüm mekanik ve elektrokimyasal etkilerin irdelendiği, tribokorozyon kavramı ve sinerjistik etkilerin değerlendirildiği bir bölüm olarak hazırlanmıştır.

Dokuzuncu ve son bölümde ise ortaya atılan tezin faydalı sonuçları, geleceğe dönük yeni araştırmalar başlatma potansiyeli ortaya konmuştur.

BÖLÜM 2

TRİBOLOJİ

2.1 Giriş

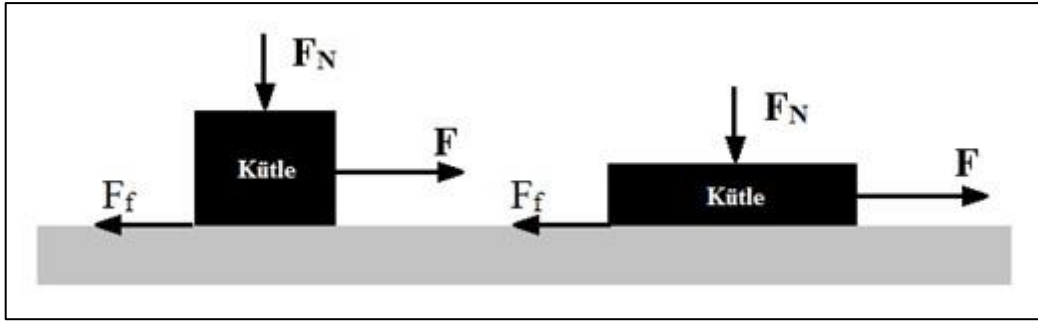
Triboloji kelimesi, Yunancada sürtme anlamına gelen “tribos” ve bilgi anlamına gelen “logy”den türetilmiştir. Triboloji, birbirlerine göre bağıl hareket yapan yüzeylerin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşan sürtünme, aşınma ve yağlama olaylarını inceleyen bir bilim dalıdır (Bhushan, 2001). Tribolojik etkiler, hareketli makine parçalarında makinenin çalışma performansını ve ömrünü belirleyen en önemli parametrelerdir. Birçok makine arızası aşınmaya bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu arızaların önlenmesi ve makine performansının artırılması açısından sürtünme etkilerini en aza indirmek oldukça önemlidir. Sürtünmeyi en aza indirmenin makul yolu ise yağlamadır.

Mühendislik tasarımlarındaki ana amaç teknik bir sistemin en yüksek verimle çalışmasıdır. Verimi belirleyen temel parametre ise sistemdeki kayıplardır. Teknik sistemlerde enerji kayıpları büyük ölçüde sürtünmeyle ilgiliyken, malzeme kayıpları ise aşınmayla ilgilidir (Soydan ve Ulukan, 2013). Bu nedenle triboloji, teknik bir sistemin verimli bir şekilde işletilmesi noktasında oldukça önemli bir rol oynamaktadır.

2.2 Sürtünme

Sürtünme, birbirine göre bağıl hareket yapan veya yapma eğiliminde olan yüzeylerin harekete ters yönde oluşturdukları direnç olarak tanımlanabilir. Sürtünmeyle ilgili olarak bilinen ilk sistematik çalışmayı Leonardo da Vinci (1452-1519) yapmıştır. Leonardo da Vinci'nin küçük dirençli yatakların yapısı üzerine yaptığı çalışmalar günümüzde prensip bakımından birçok makinada halen daha kullanılmaktadır. Sürtünme ile ilgili tarihsel süreçte cisimleri rijit kabul eden Amontons (1663-1705) sürtünmenin tanımını “kayma esnasında parçaları yüzey pürüzleri yüksekliğince kaldırmak için gerekli enerji” şeklinde yapmıştır. Amontons, sürtünme katsayısını bütün cisimler için 1/3 olarak tanımlamıştır. Coulomb (1736-1806) Amontons'un elde ettiği sonuçları teyit etmiş ve ayrıca sürtünme katsayısının hıza bağımlı olmadığını gözlemlemiştir. Şekil 2.1'de verilen sürtünme modeli temel

alındığında ‘‘Coulomb Kanunu’’ adı verilen teoriye göre sürtünme kuvveti, normal kuvvet ile orantılı olup geometrik alana ve kayma hızına bağlı değildir. Ayrıca statik sürtünme katsayısı, dinamik sürtünme katsayısından büyüktür. Leibnitz’in (1646-1716) ilk kez kayma ve yuvarlanma arasındaki farklılıkları ortaya koyması, Isaac Newton’un (1642-1727) akışkanların i sürtünmesi yani viskoziteyi ve viskoz akışları tanımlaması, Leonhard Euler’in (1707-1783) kinetik ve statik sürtünme arasındaki farkı ortaya koyması ve Osborne Reynolds’un (1842-1912) yuvarlanma sürtünmesi ve hidrodinamik sürtünme ile ilgili çalışmaları tarihsel süreçte önemli rol oynamıştır.



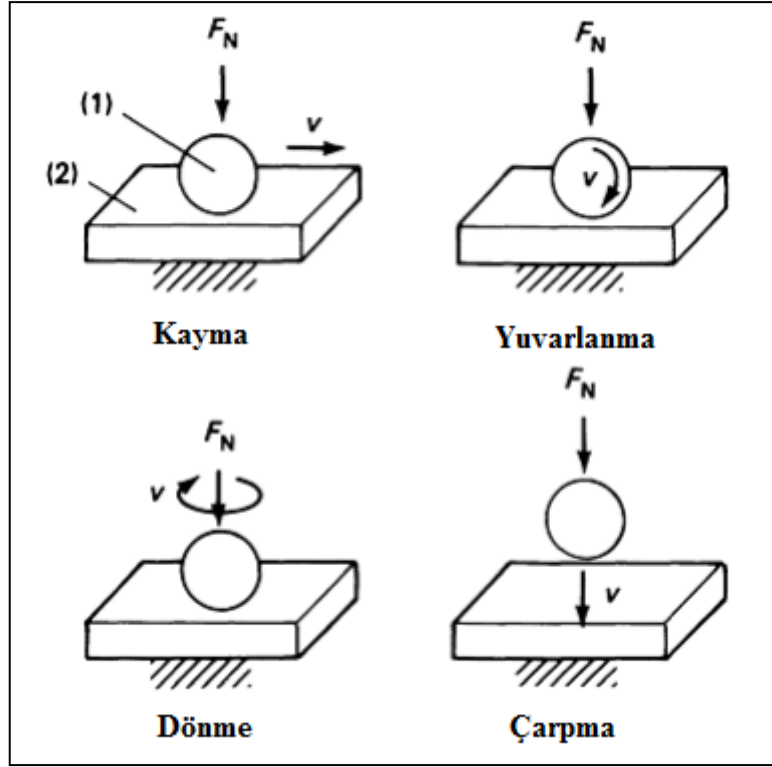
Şekil 2.1: Sürtünme direncinin tanımlanmasında kullanılan fiziksel model.

Şekil 2.1’deki modele göre sürtünme katsayısı Eşitlik 1’deki gibi ifade elde edilmektedir.

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad (1)$$

Eşitlik 1’de μ sürtünme katsayısını, F_f sürtünme kuvvetini, F_N normal kuvveti belirtmektedir. Eşitlik 1’e göre sürtünme katsayısı, sürtünme kuvveti ve normal kuvvetin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır.

Sürtünme sayısal değer olarak bazı durumlarda çok küçük olsa dahi pratik olarak daima mevcuttur. Sürtünme direnci birçok farklı parametre tarafından kontrol edilmektedir ve bu parametrelerin etkileri büyük farklılık göstermektedir. Bağlı hareketin türü, elemanların fiziksel durumları, aralarında üçüncü bir cismin bulunup bulunmadığı, ortam şartları gibi parametreler sürtünme olayını karmaşık bir hale getirmektedir. Bu karmaşıklığı gidermek amacıyla sürtünme kinematikleri genel olarak Şekil 2.2’deki gibi kayma, yuvarlanma, dönme ve çarpma hareketi şeklinde sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2.2: Tribolojik sistemlerin kinematikleri (Anderson vd., 1992).

Temas bölgeleri arasında yabancı madde bulunmayan yüzeylerin atmosfer şartlarındaki sürtünme hali “kuru sürtünme” olarak kabul edilmektedir. Sürtünen yüzeylerin arasına yağlayıcı olarak tanımlanan maddelerin girmesi veya gönderilmesi durumunda ise yüzeyler pratik olarak da kuru olmaktan çıkar. Yağlanmış yüzeyler arasında “sınır sürtünmesi” ve/veya “film sürtünmesi” şeklinde tanımlanan sürtünme mekanizmaları oluşabilmektedir.

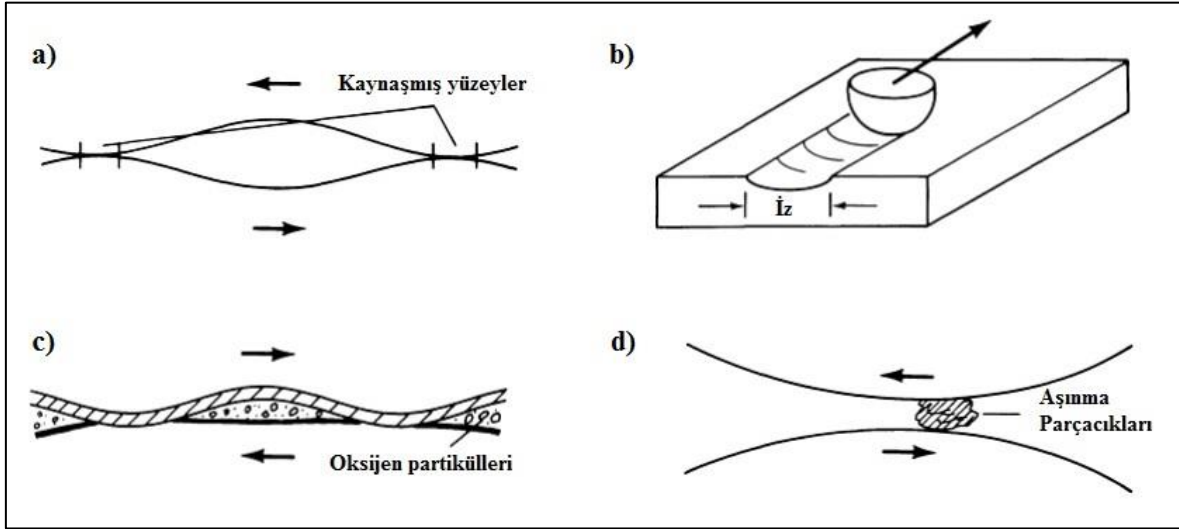
2.3 Aşınma

Sürtünmenin bir sonucu olarak kabul edilen aşınma, malzeme yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal etkilerle birlikte oluşan istenmeyen malzeme kaybıdır. Bununla birlikte talaşlı imalat işlemlerinde olduğu gibi malzemeye şekil verme amacıyla gerçekleşen malzeme kaybı ise aşınma olarak değerlendirilemez. Ancak bu işlemleri gerçekleştirmekte kullanılan şekil verici uçlarda gerçekleşen malzeme kaybı ise tam olarak istenmeyen malzeme kaybıdır ve önemli bir aşınma problemidir.

Günlük hayatta kullandığımız eşyalar, yapı elemanları ve makinelerde ortaya çıkan arızaların en önemli sebebi aşınmadır. Hasar görenek kullanım dışı kalan otomobil

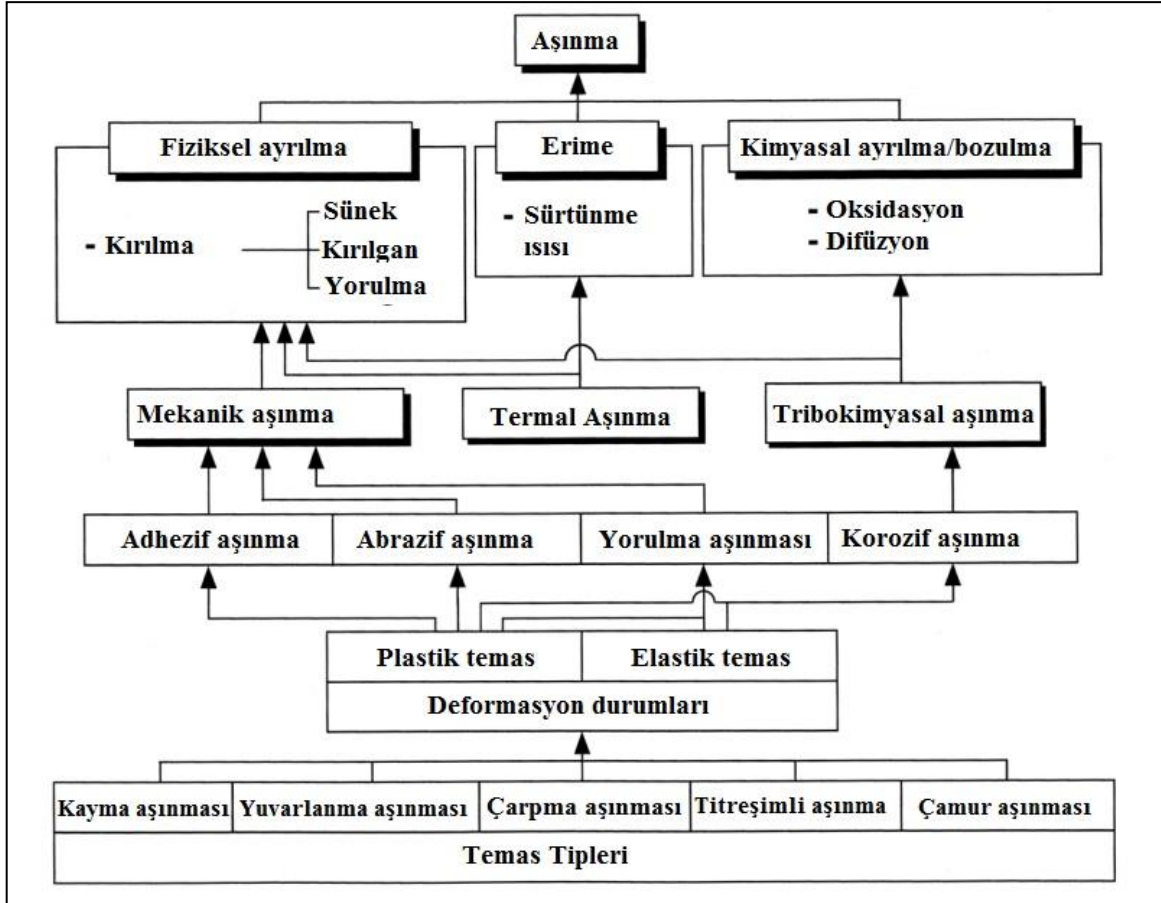
lastikleri, balatalar, dişliler, rulmanlar, şaftlar, halatlar, tekstil ürünleri gibi birçok ürünün kullanılamaz hale gelmelerinin temel nedeni aşınmadır.

Temas halinde sürtünen yüzeylerin yapıları mikroskopik boyutta incelendiğinde yüzeyler arası kaynaşma, kazıma, aşınma ürünü parçacıkları ve oksijen partikülleri gözlemlenmiştir. Şekil 2.3 bu yapıları açıklamaktadır.



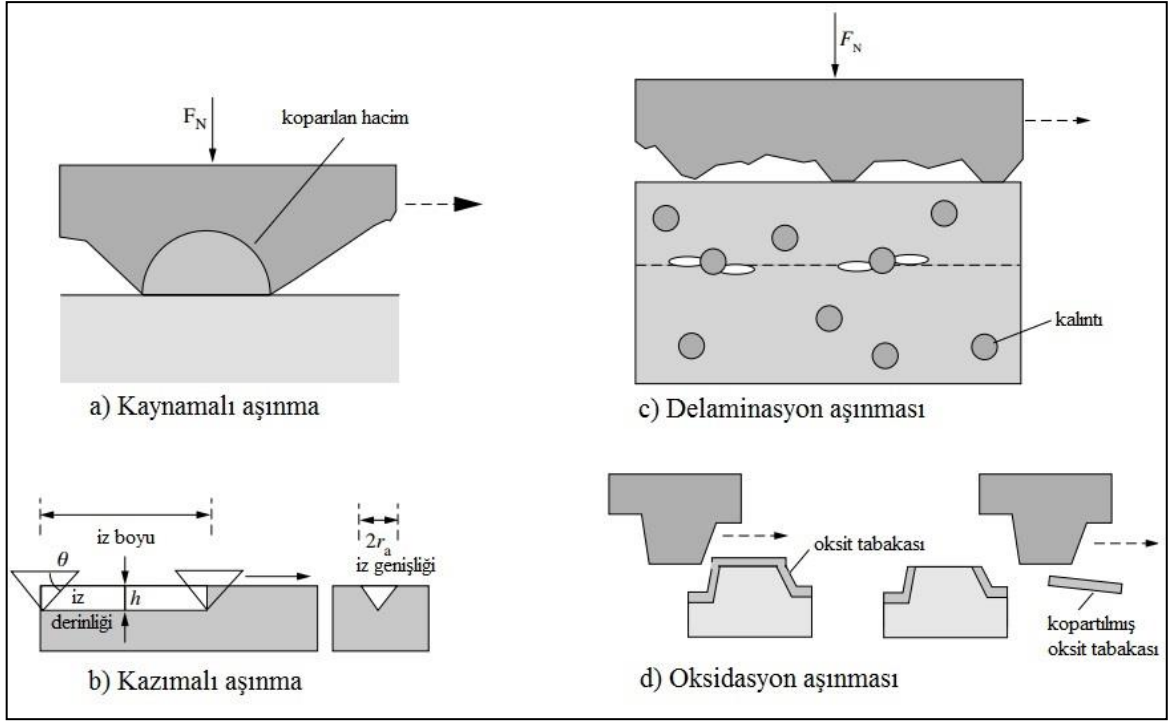
Şekil 2.3: Mikroskopik boyutta sürtünmenin oluşumu (a) kaynaşma, (b) kazıma, (c) deformasyon ve oksit oluşumu, (d) tutulmuş aşınma parçacıkları (Anderson vd., 1992).

Makine elemanlarından malzeme kaybı yaşanması fiziksel, kimyasal veya erime şeklinde olabilmektedir. Bu oluşum sonucunda mekanik, termal ve tribokimyasal aşınma mekanizmaları ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.4'te aşınmanın oluşumunda etkin rol oynayan tribolojik mekanizmaların sınıflandırması verilmiştir. Bu sınıflandırmaya göre aşınma türleri, kaynamalı/kaynaşmalı (adezif) aşınma, kazımalı (abrazif) aşınma, erozif aşınma (katı ve sıvı partiküllerin oluşturduğu erozyon, kavitatif erozyon, elektro erozyon), korozif aşınma, sürtünme oksidasyonu, yorulma aşınması, pulcuk kalkması ve diğerleri şeklindedir.



Şekil 2.4: Aşınma mekanizmaları (Bhushan, 2001).

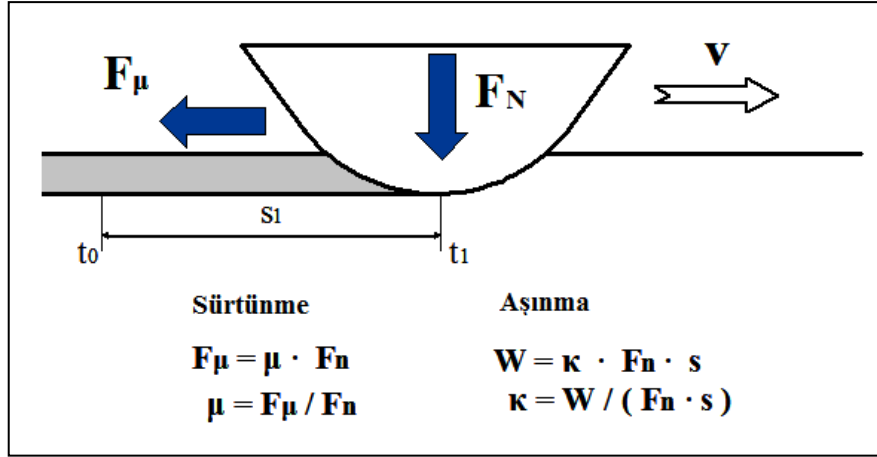
Kayma temaslı (sliding contact) aşınmalar ise genel olarak dört ana başlıkta toplanabilir. Bunlardan birincisi, yüzeylerin göreceli kaymalı temasında temas bölgelerinin plastik deformasyona uğradığı ve mikro kaynaklar ile birbirine kaydandığı (kaynaştığı) adeziv aşınmadır (Şekil 2.5a). İkincisi, malzemelerden birinin sert diğerinin yumuşak olduğu ve plastik bozulmadan kaynaklı malzeme kaybının yaşandığı kazıma şeklindeki abrazif aşınmadır (Şekil 2.5b). Üçüncüsü, belirli koşullar altında birkaç mikrometre derinlikte temas yüzeyine paralel bir düzlemde kayma gerilmesi etkisiyle oluşan çatlaklardan kaynaklı yorulma (delaminasyon) aşınmasıdır (Şekil 2.5c). Dördüncüsü ise oksijen veya diğer oksitleyici gazların varlığında yüksek sıcaklık altında gerçekleşen oksidatif (Şekil 2.5d) veya tribokimyasal aşınmadır (Landolt, 2007; Landolt ve Mischler, 2011).



Şekil 2.5: Kayma temaslı aşınmaların mekanizmaları (a) kaynamalı aşınma, (b) delaminasyon aşınması, (c) kazımalı aşınma, (d) oksidasyon aşınması (Landolt, 2007).

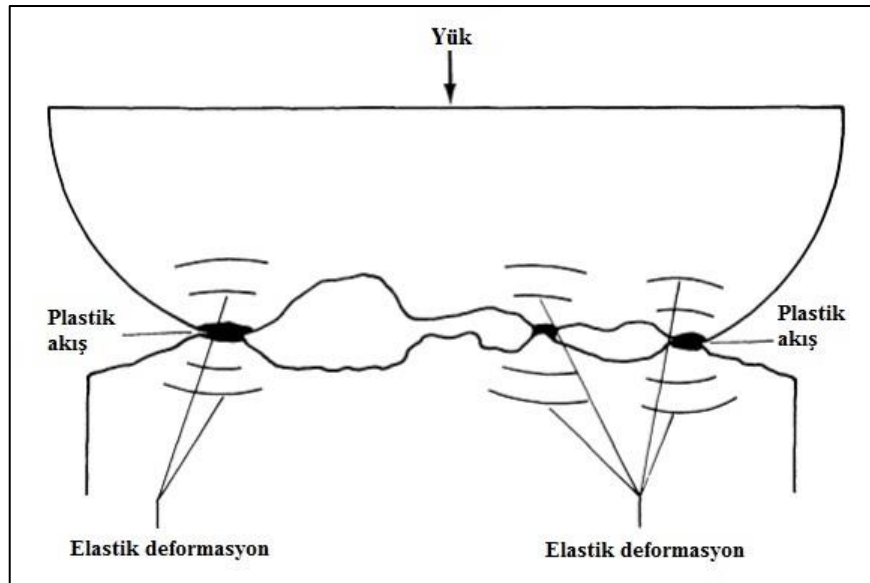
2.3.1 Aşınma Tanımları ve Birimleri

Aşınmayı değerlendirmede birçok farklı yöntem olsa da en makul yollardan birisi sürtünme katsayısı (Coefficient of Friction – CoF) ile ilişkilendirmektir. Sürtünme katsayısına benzer şekilde bir aşınma katsayısı (Coefficient of Wear – CoW) tanımı da oluşturulabilir. Şekil 2.6’da sürtünme ve aşınma tanımı için Holmberg (2005) tarafından önerilen model görülmektedir. Bu modelde W aşınma hacmi, F_N normal kuvvet, F_μ sürtünme kuvveti, s kayma mesafesi ve κ , (t_0-t_1) zamanı arasındaki aşınma oranını temsil etmektedir. Böylece sürtünme katsayısı gibi bir aşınma katsayısı da oluşturmanın mümkün olduğu görülmektedir.



Şekil 2.6: Sürtünme ve aşınma tanımı modeli (Holmberg, 2005).

Yüzey düzensizlikleri temas halinde olan iki cisimde malzeme akısına neden olmaktadır. Şekil 2.7’de temas noktalarında plastik deformasyonların oluşumu ve temas bölgesi altında yüzeye yakın bölgelerde ise elastik deformasyonların gerçekleştiği görülmektedir.

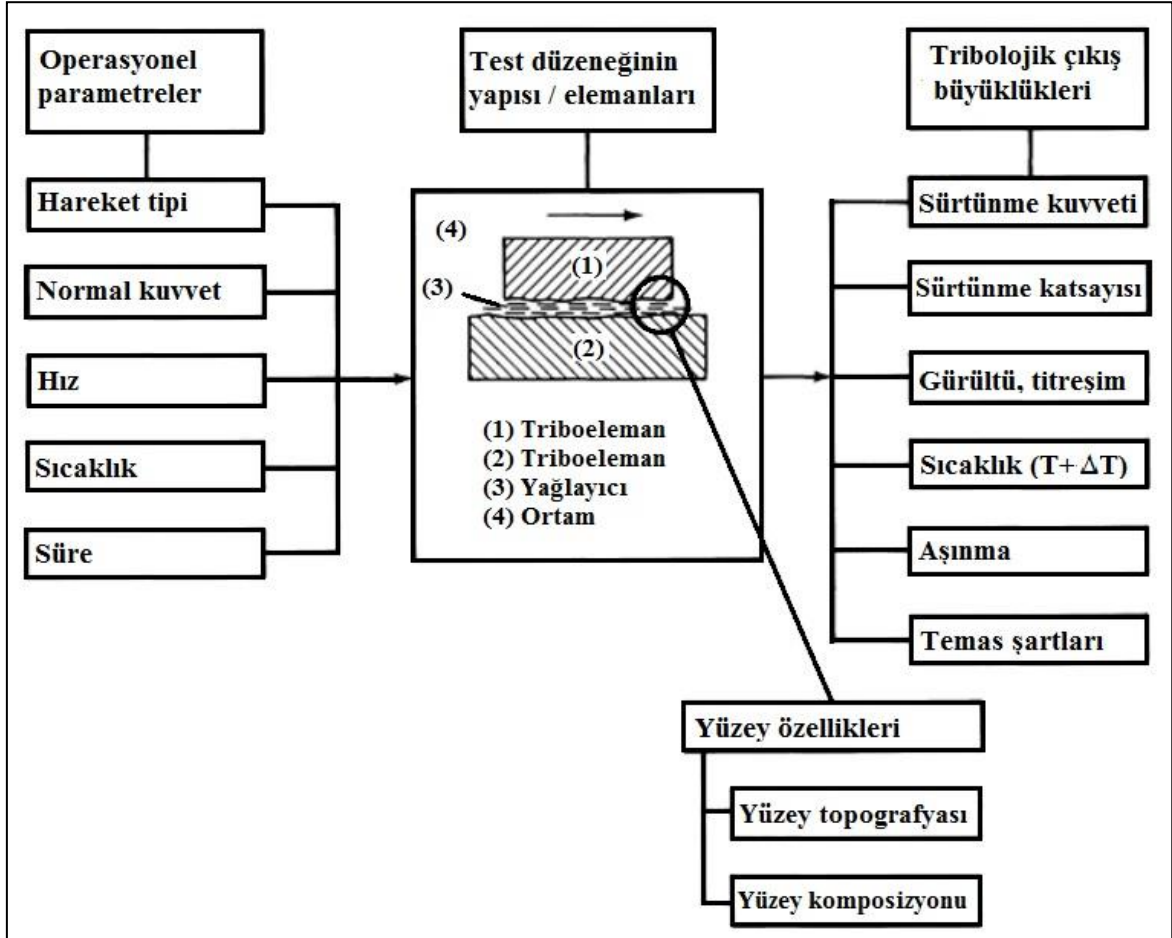


Şekil 2.7: Yüzey düzensizlikleri ve deformasyonlar (Anderson vd., 1992).

2.3.2 Tribolojik Laboratuvar Ortamı Test Parametreleri

Sürtünme ve aşınma testlerinde giriş ve çıkış büyüklükleri çok dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir. Bununla birlikte elde edilen veriler de sağlıklı bir şekilde kayıt edilmeli ve sunulmalıdır. Şekil 2.8’de bir tribolojik sisteme ait elemanlar, giriş ve çıkış parametreleri görülmektedir. Tribolojik bir sürtünme ve aşınma sisteminde temel olarak

dört tribolojik eleman bulunur. Bunlar temas halinde olan iki malzeme, içinde buldukları ortam ve varsa yağlayıcıdır. Bununla birlikte aşınma ürünlerinin aşınan yüzeyler arasına girmesi ile tribolojik eleman sayısı artabilir. Sürtünme katsayısı ve aşınma oranı gibi tribolojik özellikler genel olarak tribolojik sistem elemanlarıyla ilgilidir.

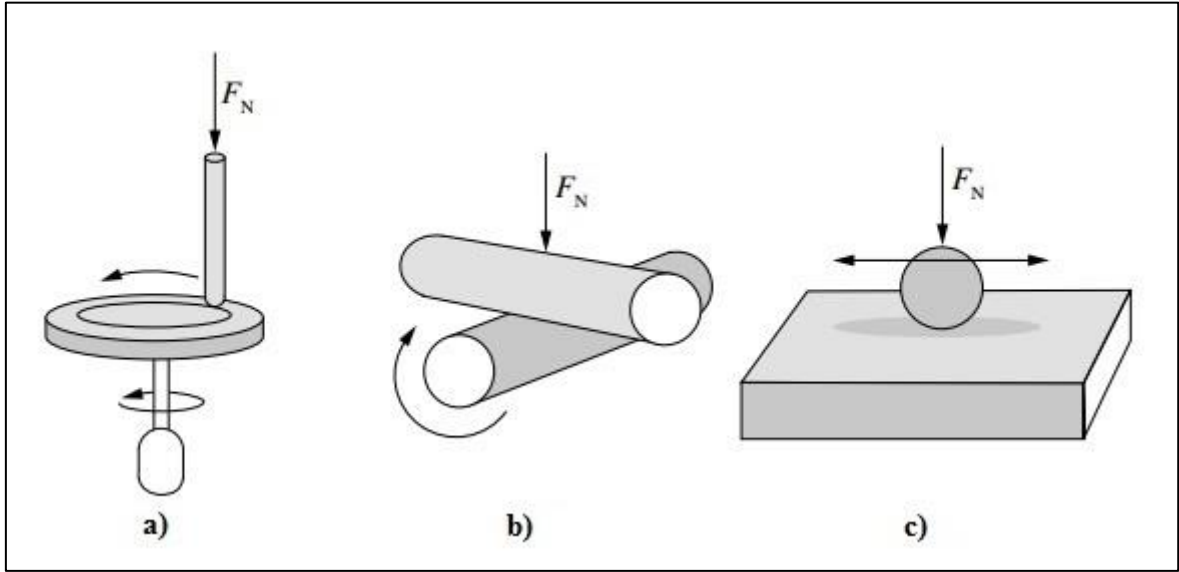


Şekil 2.8: Tribosistem elemanları, giriş ve çıkış parametreleri (Anderson vd., 1992).

Temel olarak deney ortamında sürtünmeyle birlikte suni aşınma etkisi oluşturan cihazlara tribometre denir. Tribolojik test cihazları sürtünme, aşınma, yorulma, yağlama, indentasyon gibi testleri basınç, sıcaklık, nem ve bilgisayar kontrollü ortamlarda gerçekleştirebilmektedir. Bu cihazlarda farklı yönlerdeki kuvvetler, konumlar, momentler, aşınma derinlikleri, sıcaklık, nem, elektriksel kapasitans, elektriksel direnç, optik görüntüler, kayıtlar elde edilebilmektedir (Soydan ve Ulukan, 2013). Tribolojik testlerin belli standartlara oturtulması deney sonuçlarının karşılaştırılabilir ve güvenilir olması açısından oldukça önemlidir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde konuyla ilgili en kapsamlı

çalışmalar ASTM (American Society for Testing and Materials - Amerikan Test ve Malzeme Kuruluşu) tarafından yürütülmektedir.

Aşınma miktarı ve sürtünme özelliklerinin belirlenmesinde bugüne kadar birçok farklı test düzeneği denenmiştir. Bu yöntemlerden kaymalı aşınma temaslarında en sık kullanılan düzenekler Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Tribolojik testlerde kullanılan aşınma deney düzenekleri (a) disk üzerinde kayan pim (pin-on-disk), (b) çapraz silindirler (crossed cylinders), (c) plaka üzerinde kayan bilya (ball-on-plate/disk) (Landolt, 2007).

Pim-disk tribometreler, üzerine sabit bir normal kuvvette bir pimin ya da bilyanın yük uyguladığı bir döner diskten oluşmaktadır (Şekil 2.9a). Pim disk tribometrelerde normal kuvvetin ve açısal momentumun ölçümü sürtünme katsayısının belirlenmesine izin vermektedir. Çapraz silindir test düzeneği, biri sabit diğeri dönen iki dikey silindirden oluşmaktadır (Şekil 2.9b). Pim-disk test düzeneğinde olduğu gibi, normal kuvvet ve açısal momentum sürtünme katsayısını elde etmek için gerekli bilgiyi sağlamaktadır. İleri-geri kaymalı (reciprocating) aşınma test düzeneğinde ise bir pim ya da bilya düzeneği bir plaka üzerinde kayarak aşınma işlemini gerçekleştirmektedir (Şekil 2.9c). Bu sistemde sürtünme katsayısı normal ve teğet kuvvetlerin ölçümünden elde edilmektedir. Bu tip test düzenekleri elektrokimyasal düzenekle donatılarak tribokorozyon çalışmalarında kolaylıkla kullanılabilir.

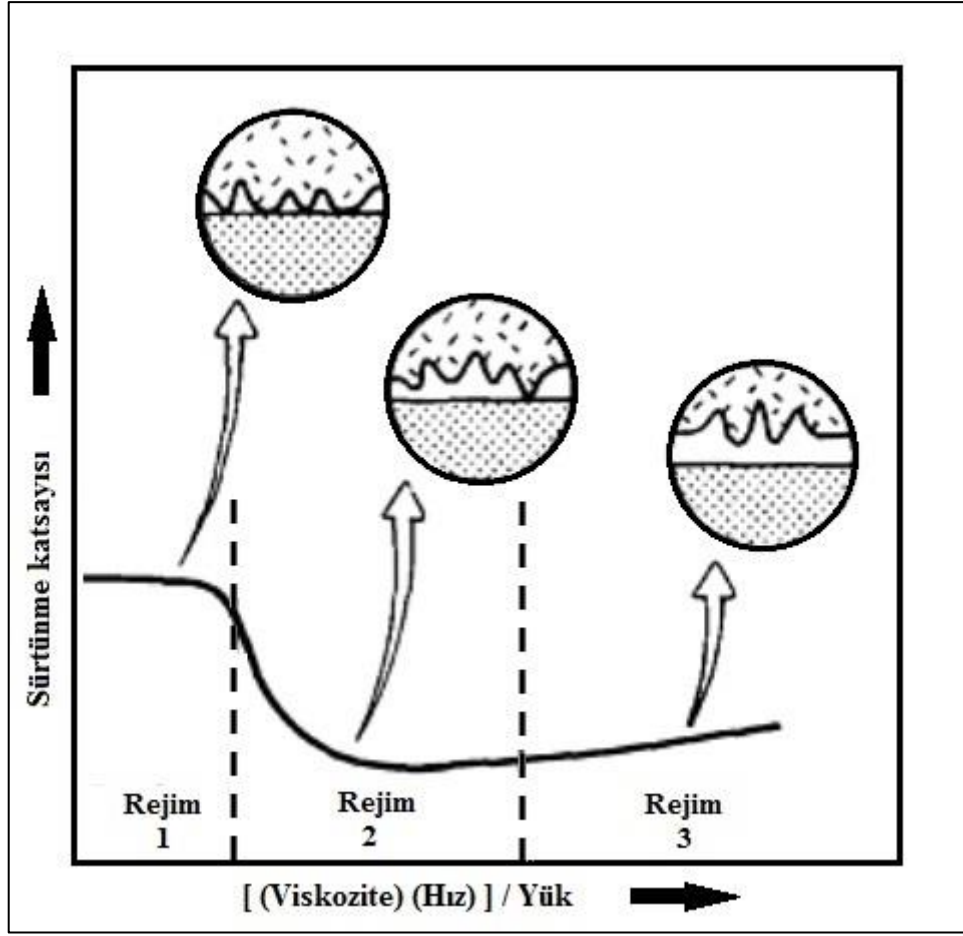
2.3.3 Aşınma Miktarı Ölçümleri

Kayma temaslı aşınma durumunda aşınma miktarı ölçümleri, numunelerin ağırlık kayıpları, aşınma ürünlerinin ağırlıklarının ölçülmesi, aşındırıcı pimin düşey hareket mesafesinin ölçülmesi veya numunelerin boyutsal değişimlerinin ölçülmesi ile yapılmaktadır. Boyutsal değişimin ölçülmesinde sistemin durdurulmasına gerek yoktur. Bunun için mekanik (mikrometre), optik (mikroskop), elektronik (lineer deplasman ölçerler) yöntemler kullanılmaktadır. Aşınma izlerinin ölçülmesi optik mikroskopla veya pürüzlülük ölçer ile yapılabilmektedir (Landolt, 2007; Soydan ve Ulukan, 2013).

2.4 Yağlama

Yağlama, temas halinde kayan malzemelerin sürtünme direnci ve aşınmasını en aza indirmek, oluşan ısı ve partikülleri tahliye etmek amacıyla sürtünme direnci düşük malzemelerin (yağlar) temas halindeki yüzeyler arasına konulmasıdır. Yağlama işlemi kayan yüzeylerin temas geometrilerine, basınç, sıcaklık, yuvarlanma veya kayma hızı gibi etkilere, yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, malzeme kompozisyonuna ve yüzeye yakın bölgenin özelliklerine bağlı olarak birçok farklı şekilde gerçekleştirilmektedir.

Yağlayıcı olarak sıvı veya gaz kullanılması akışkan film yağlaması olarak adlandırılmaktadır. Kalın film yağlaması, yağ moleküllerinin büyüklüğünden çok daha büyük bir yağlayıcı film kalınlığı ile pürüzlü yüzeylerin birbirinden ayrılmasına denir. Yüzeyler arasında temastan kaynaklı yüklerin pürüzlülükler tarafından taşındığı durum ise sınır yağlama olarak bilinir. İkisi arasındaki durum ise ince film yağlamasıdır. Yağlama rejimleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Buna göre birinci bölgede sınır yağlama, ikinci bölgede ince film yağlaması ve üçüncü bölgede ise kalın film yağlaması görülmektedir (Anderson vd., 1992). Film sürtünmesi istendiği durumlarda viskozite ön plana çıkarak sıvı ve gaz yağlayıcıların kullanımı, sınır sürtünmesi istendiğinde ise yağın yüzeye tutunma kabiliyeti ön plana çıkarak katı ve plastik yağlayıcıların kullanımı uygun sonuçlar vermektedir (Soydan ve Ulukan, 2013).



Şekil 2.10: Yağlama rejimleri (Anderson vd., 1992).

Yağlama farklı sıvılar ve gazlar tarafından yapılabilir. Deniz suyuyla yağlama da bu seçeneklerden biridir. Özellikle gemilerde kullanılan konvansiyonel yağların denize sızması durumunda ciddi çevre kirlilikleri ortaya çıkmakta ve gemilere çeşitli yaptırımlar uygulanmaktadır (Litwin, 2009). Bu soruna çözüm olarak pervane şaft ve yataklarının deniz suyu ile yağlanması önerilmiştir. Bununla birlikte deniz suyu ile yağlama şaft ve yataklarda aşınma ve korozyon etkilerine neden olmaktadır (Kikkawa vd., 2008; Litwin ve Dymarski, 2016; Yano vd., 2007a). Bu nedenle, pervane şaftlarını korozyondan korumak için epoksi kökenli kaplama malzemeleri kullanılmaktadır. Bu kapsamda hem aşınma hem de korozyon dayanımı yüksek seramik inci film kaplamalar da deniz suyuyla yağlamada korozyondan ve aşınmadan korunmak için tercih edilebilecek seçeneklerden biridir.

BÖLÜM 3

KOROZYON TEORİSİ VE ELEKTROKİMYASAL İLKELER

3.1 Giriş

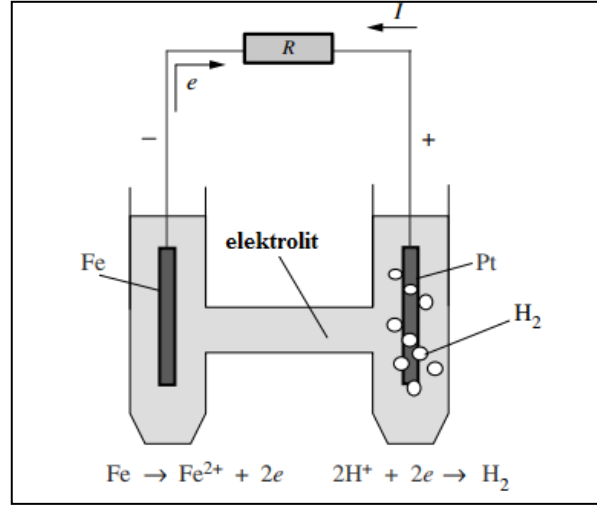
Korozyon, metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeleri sonucunda uğradıkları hasarı tanımlamak için kullanılmaktadır. Korozyonun oluşumu metal ve alaşımların buldukları ortama göre farklı mekanizmalar sergilemektedir. Metal ve alaşımların gaz ortamdaki oksitlenmesine kimyasal korozyon (kuru korozyon) denmektedir. Bununla birlikte çevremizi kuşatan atmosferik havadan kaynaklanan korozyon (atmosferik korozyon) bu tanımın dışındadır. Metal ve alaşımların sıvı ortamlar içinde uğradıkları bozunum ise elektrokimyasal korozyon (ıslak korozyon) olarak adlandırılmaktadır (Doruk, 2014).

Kimyasal ve elektrokimyasal yaklaşımların yanında mekanik ve metalürjik ilkeleri de etkinlikle kullanmadıkça günümüz korozyon sorunlarına çözüm üretmek olanaksızdır. Bu nedenlerden dolayı, sadece aşınma araştırmaları ya da sadece korozyon araştırmaları toplam malzeme kaybını belirlemede yetersiz kalmaktadır. Bu noktada tribokorozyon toplam malzeme kaybının belirlenmesi açısından oldukça önemli bir araştırma konusudur.

3.2 Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması

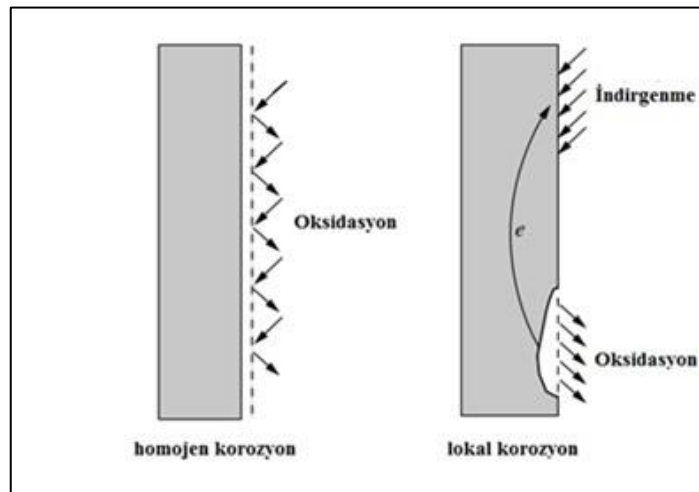
Korozyon elektrokimyasal olarak aynı anda yürüyen iki reaksiyondan oluşmaktadır. Bunlardan biri anotta yükseltgenme (oksidasyon), diğeri ise katotta indirgenme (redüksiyon) reaksiyonudur. Korozyon oluşumu bu bakımından kendiliğinden akım üreten galvanik bir pile benzetilebilir. Yüzeyinde kimyasal yükseltgenmeyle birlikte çözünen elektrot anot, indirgenmenin olduğu elektrot ise katot olarak adlandırılır. Anodik tepkime elektrik yükü sıfır (yani nötr) atomların belli sayıda elektronları serbest bırakarak pozitif yüklü iyonlara dönüşmeleridir. Elektronların katot-elektrolit ara yüzeyinde harcanarak kaybolması ise katodik tepkime olarak adlandırılır. Şekil 3.1'de asit içinde demir-platin korozyon hücresi görülmektedir. Demir-platin korozyon hücresinde demir anotta

çözünmekte ve protonlar platin katotta indirgenmektedir. Korozyon hızı ise katodik tepkimenin hızı ile orantılıdır.



Şekil 3.1: Asit elektrolit içinde demir-platin korozyon hücresi.

Korozyonun devam etmesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunmasına gerek yoktur. Bir metalik malzeme yapısında veya yüzeyinde bulunan bazı farklılıklar nedeniyle iki bölge arasında bir potansiyel fark oluşturabilir. Bu durumda yüzeyin bazı bölgeleri anot, bazı bölgeleri de katot gibi davranır (Şekil 3.2). Büyük ya da küçük korozyon hücrelerinin oluşumuyla birlikte anot ile katot arasında metal üzerinden gerçekleşen bir elektron akımı ortaya çıkar. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir ve metal elektron vererek iyon halinde çözeltilmeye geçer.



Şekil 3.2: Eş dağılımlı ve lokal korozyon.

Korozyon oluşumunda elektrolitin pH derecesi ve oksijen derişimine bağlı olarak katotta metal indirgenmesi yerine başka çeşit indirgenme reaksiyonları da meydana gelebilir. Doğal elektrolit ortamında gerçekleşen korozyon olaylarında katotta başlıca iki reaksiyon söz konusudur. Katot reaksiyonu,

- a) pH derecesi küçük asidik ortamlarda hidrojen iyonu indirgenmesi (hidrojen çıkışı) şeklinde veya
- b) nötral çözünmüş oksijenin bulunduğu elektrolitlerde ise çözünmüş oksijenin elektron alarak hidroksil iyonu haline dönüşmesi şeklinde gerçekleşebilir.

Deniz suyu gibi doğal sıvıların pH değerı genellikle 7'den büyüktür. Bu nedenle doğal sularda gerçekleşen korozyon katotta oksijen indirgenmesi şeklinde dir. Anot ve katot reaksiyonları, anotta ortaya çıkan elektronların harcanması için aynı anda ilerlemelidir. Dolayısıyla nötral ve alkali çözeltiler içinde korozyon olayının yürüeyebilmesi için elektrolit içinde çözünmüş oksijen bulunması mutlak bir gerekliliktir. Doğal sular barındırdıkları çözünmüş iyonlardan dolayı bir elektrolit rolü oynar.

3.3 Korozyon Termodinamiği

Korozyon ve diğer kimyasal reaksiyonların termodinamik yöntemlerle kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği kesin olarak belirlenebilir. Termodinamik yasalarına göre serbest entalpi değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olan kimyasal reaksiyonlar kendiliğinden yürüeyebilir. Buradan hareketle belli bir elektrolitte gerçekleşen korozyon reaksiyonu, anot ve katot reaksiyonlarının toplamından bulunabilir. Serbest entalpi değişimi hesaplanarak kimyasal reaksiyonun, diğer bir deyişle korozyon reaksiyonunun, kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği belirlenebilir. Sabit basınç ve sıcaklık altında serbest enerji değişimi Eşitlik 2 ile ifade edilir (Doruk, 2014).

$$\Delta G = -nFE \quad (2)$$

Eşitlik 2'de n korozyon hücresinden geçen gram elektronların sayısını, F 1 gr elektron yükünü (Faraday sabiti= 96494 C/mol), E korozyon hücresinin elektromotor kuvvetini (emk) göstermektedir.

Tepkime eğiliminin ve oluşumunun bir ölçüsü olan serbest enerji değişimi ΔG 'nin negatif (E 'nin pozitif) olması gerekmektedir. Buna göre korozyon eğilimi E 'nin pozitif değeri ile artar. Korozyon hücresinin elektromotor kuvveti hesaplanarak korozyon eğilimi kolaylıkla saptanabilir. Elektromotor kuvveti veren bağıntı ise Nernst denklemidir ve Eşitlik 3'de görülmektedir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Q)^q \cdot (R)^r \dots}{(L)^l \cdot (M)^m \dots} \quad (3)$$

Nernst denkleminde R gaz sabitini (8,314 joule/derece-mol), T mutlak sıcaklığı, (L), (M), (Q) ve (R) ilgili maddelerin aktivitelerini ve E^0 , E 'nin standart koşullardaki değerlerini göstermektedir. Korozyon hızının belirlenmesi termodinamik incelemelerle mümkün değildir. Korozyon hızının anlaşılabilmesi için reaksiyon kinetiği incelenmelidir.

3.4 Polarizasyon ve Korozyon Kinetiği

Korozyon eğilimi kavramı metallerin hangi koşullar altında korozyona uğradıklarını belirler. Ancak pratik ve ekonomik anlamda önemli olan ise korozyonun hangi hızla gerçekleştiğidir. Korozyon, bir hücreden sonlu büyüklükte bir akım geçmesi ile oluşur. Korozyon hücresi içinden geçen akımın taşıyıcısı katı yol içinde elektronlar, elektrolit içinde ise iyonlardır. Korozyon hücresinin direnci iki farklı direncin (katı yol direnci: dış direnç) ve iki elektrotu birbirinden ayıran elektrolitin direnci (iç direnç) toplamına eşittir. Korozyon hızı olarak adlandırdığımız kavram aslında anodun çözünme hızıdır. Anodun çözünme hızı veya korozyon hızı hücreden geçen akım ile doğru orantılıdır. Bu ifadenin temeli 1800'lü yılların başında elektrokimyasal reaksiyonları anlamak için bazı deneyler gerçekleştiren Michael Faraday'a (1791-1867) dayanmaktadır. Bu deneyler sonucunda Faraday Kanunları olarak bilinen iki temel kanun ortaya çıkmıştır (Doruk, 2014).

Faraday'ın Birinci Kanununa göre, bir elektroliz devresinde açığa çıkan madde miktarı (m), devreden geçen elektrik yük miktarı (Q) ile doğru orantılıdır. Faraday'ın İkinci Kanununa göre ise aynı miktar elektrik yükü (Q) farklı elektrolitlerden geçirilirse, elektrotlarda değişen madde miktarları (m), bu maddelerin eşdeğer kütleleriyle (z) doğru orantılıdır. Buna göre devreden 1 Faradaylık elektrik miktarı geçerse, elektrotlarda 1 eşdeğer-gram madde açığa çıkar. Faraday'ın ikinci kanununa göre ise metalin birim yüzey

alanından birim zamanda gerçekleşen ağırlık kaybı (diğer bir deyişle korozyon hızı) hücrenin ürettiğı akımın yoğunluğu (korozyon akım yoğunluğu) ile doğru orantılıdır. Faraday'ın elektrolizle ilgili iki kanunu göz önüne alınarak tek bir eşitlikte ifade edilirse yük yoğunluğu (yük/alan) q , kütle kaybı (birim alan başına) Δm Eşitlik 4'deki gibi elde edilir.

$$\Delta m = \frac{q(AM)}{nF} \quad (4)$$

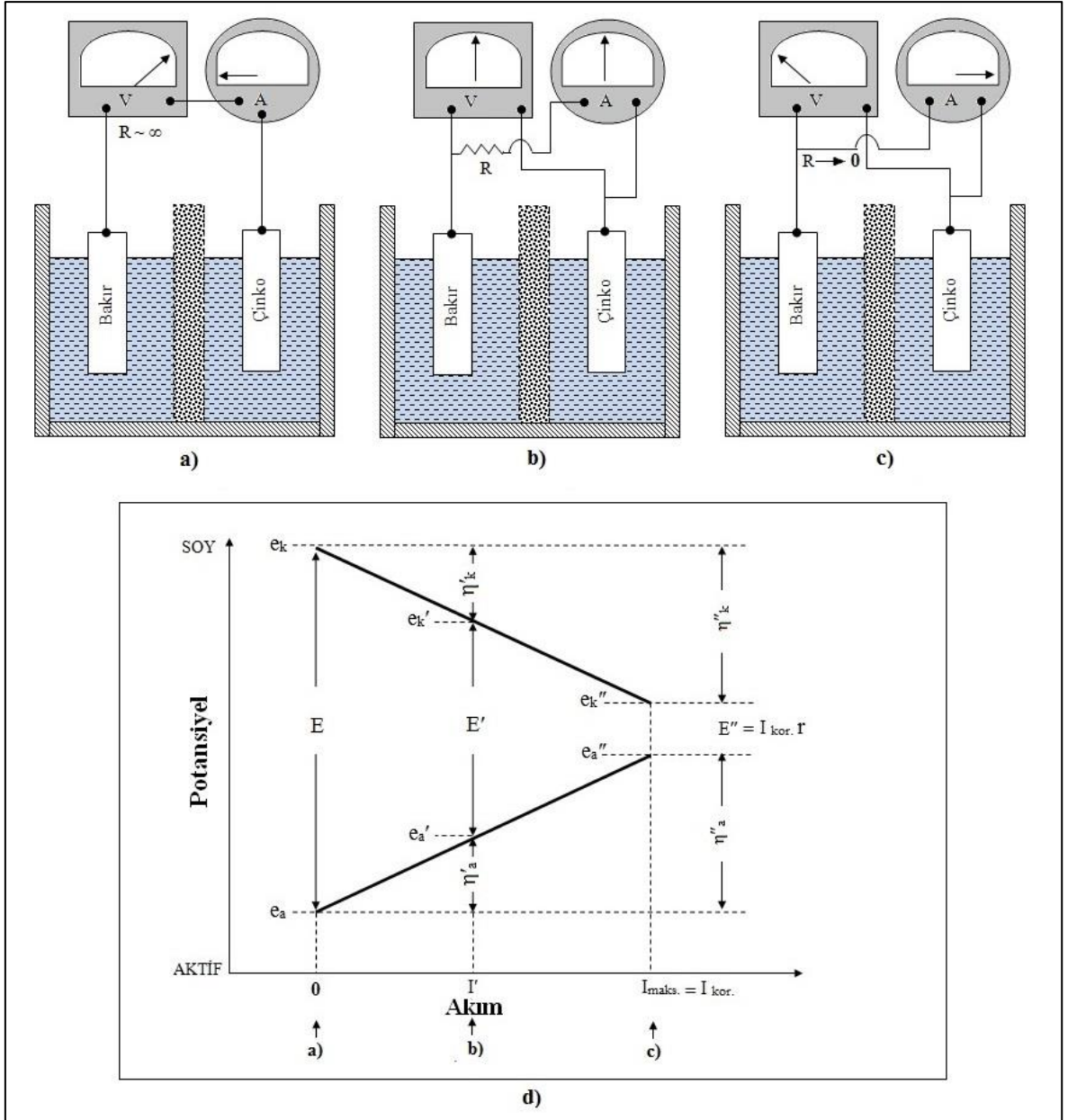
Eşitlik 4'ün türevi alınarak kütle kaybı oranı akım yoğunluğuyla ilişkilendirilebilir.

$$m = \frac{i(AM)}{nF\rho} \quad (5)$$

Eşitlik 5'te m kütle kaybı oranı, i korozyon akım yoğunluğu (mA/cm^2), AM atomik kütle (g), n her atom başına kaybedilen elektron sayısı, ρ yoğunluk (gr/cm^3) ve F Faraday Sabiti ($96485 \text{ C}/\text{mol}$) olarak adlandırılır (Kelly vd., 2002). Faraday kanunları bir elektrokimyasal tepkimedeki korozyon kaynaklı malzeme kaybının yüzey alanına ve zamana bağlı olarak ifade edilmesini sağlamıştır.

Korozyon hücresinin polarizasyonunu anlamak için Şekil 3.3'te gösterilen çinko ve bakırdan oluşan hücreye bakmak fayda sağlayacaktır. Bu korozyon hücreinde çinko elektrot çinko sülfat, bakır elektrot ise bakır sülfat çözeltisi içindedir. Her iki çözeltinin karışmasını önlemek ve iyon geçişine müsaade etmek amacıyla hücre bir diyaframla iki bölgeye ayrılmıştır. Hücre içinde gerçekleşen tüm tepkime Eşitlik 6'daki gibi ifade edilebilir.





Şekil 3.3: Korozyon hücresinin polarizasyonu (a) açık devre koşulu (direncin sonsuz büyüklükte olması), (b) kapalı devre koşulu (orta büyüklükte direnç), (c) korozyon hücresini tanımlayan model, (d) polarizasyon diyagramı.

Kontrol edilebilir bir direnç, iç direnci çok yüksek bir voltmetre ve ampermetreden oluşan bu düzenekte açık devre koşulu (direncin sonsuz büyüklükte olması) (Şekil 3.3a), kapalı devre koşulu (orta büyüklükte dış direnç) (Şekil 3.3b) ve korozyon hücresini tanımlayan model (Şekil 3.3c) görülmektedir. Buna göre çinko ve bakır elektrotların sonlu bir direnç üzerinden birleştirilerek hücrenin direnci azaltılırsa hücreden sonlu büyüklükte bir akım geçecek ve voltmetrenin gösterdiği değer de azalma görülecektir. Hücreden geçen akım I' ve voltmetrede okunan değer E' ile gösterilirse Eşitlik 7'deki ifade elde edilir.

$$E' = I' (R + r) \quad (7)$$

Eşitlik 7’de R hücrenin dış direncini (elektronik direnç), r çözeltinin direncini (elektrolitik direnç) göstermektedir. (R+r) ise hücrenin toplam direncidir. (E-E’) farkı ise anot ve katot arasında elektrot üst potansiyelleri olarak paylaşılmıştır (Şekil 3.3d). Üst potansiyel açık devre potansiyelinden sapmanın büyüklüğüdür. Anot ve katot üst potansiyellerini η'_a ve η'_k ile göstererek Eşitlik 8 yazılabilir.

$$E = I' (R+r) + \eta'_a + \eta'_k \text{ veya } E-E' = \eta'_a + \eta'_k \quad (8)$$

Eşitlik 8’e göre üst potansiyel hücreden geçen akımla birlikte artış gösterir ve akımın sıfıra inmesiyle ortadan kaybolur. Açık devre potansiyelinden sapma polarizasyon olarak adlandırılır. Diğer bir durum ise dış devre direncinin en küçük değeri, yani R’nin sıfıra yakınsamasıdır. Bu durumda hücreden geçen akım en yüksek değere ulaşacaktır. Voltmetrenin göstereceği değer ise (E'') hücre iç direncini karşılamaya yeter potansiyel farkından ibaret olacaktır (Eşitlik 9).

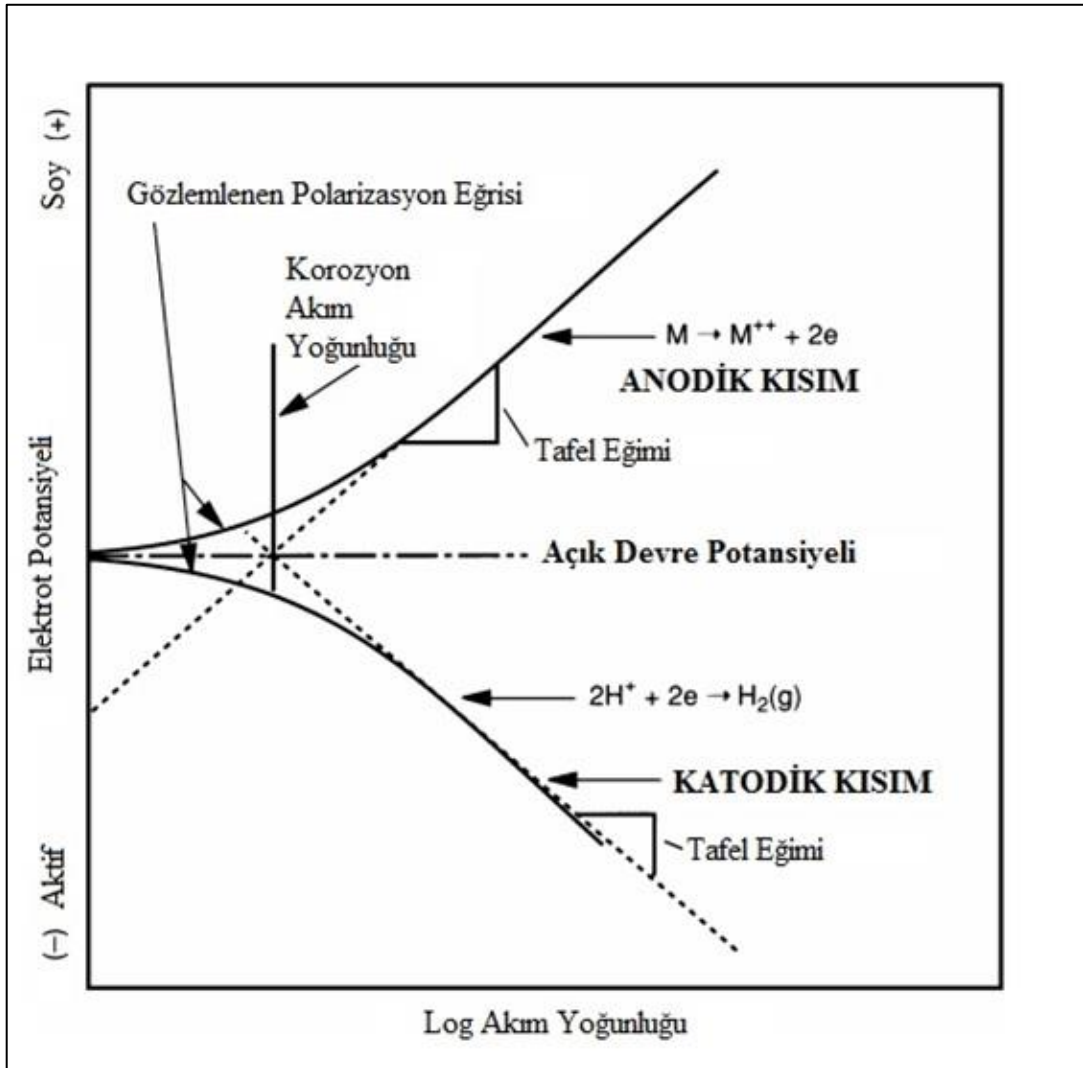
$$E'' = I_{\text{mak}} r \quad (9)$$

Metallerin sulu ortamda çözünmeleri burada bahsedilen direncin sıfıra yakınsaması durumu ile uyum içindedir. Ortamla temas eden metal yüzeyinde oluşan mikroskobik boyutlu anot ve katotlar, çözünen yüzey altındaki metalin tüm kesiti üzerinden kısa devre halindedir. Bu nedenle korozyon hücresinin dış direnci iç direncine göre çok küçüktür. Açık devre durumundan kapalı devre durumuna geçilmesiyle anodik ve katodik çevreler yeterince polarizasyona uğrayacaklarından Eşitlik 10 ile ifade edebileceğimiz sürekli durum (yatışkın hal) koşulu yerleşir. Metalin korozyon hızı I_{mak} ile doğru orantılıdır. Bu nedenle I_{mak} korozyon akımı (I_{kor}) olarak adlandırılır. Çözünen metalin potansiyeli e''_a ile e''_k arasında bir değer olmalıdır. Çoğunlukla e''_a ile e''_k birbirlerine çok yakın düşüklerinden çözünen metalin potansiyeli gözlemlerimize kararlı bir büyüklük olarak yansır. Bu potansiyel korozyon potansiyeli (E_{kor}) olarak adlandırılır.

$$E'' = I_{\text{mak}} r + \eta''_a + \eta''_k \quad (10)$$

Şekil 3.3d'de görülen diyagram çözünen, yani korozyona uğrayan metalin polarizasyon diyagramıdır (Doruk, 2014).

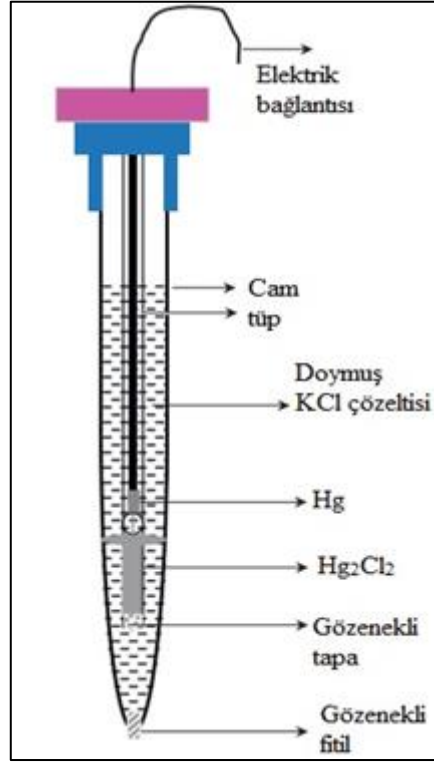
Polarizasyona uğratılan bir metal Şekil 3.4'teki gibi anodik ve katodik yönde polarize olur. Tafel eğimlerini oluşturan doğruların kesiştiği nokta kullanılarak korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli diğer bir deyişle açık devre potansiyeli belirlenebilir. Kendi iyonlarını içeren bir çözeltiliye daldırılan bir metal, iyonlarıyla bir süre sonra dengeye ulaşılır. Dengeye ulaştığı bu potansiyelle denge elektrot potansiyeli denir. Denge elektrot potansiyeli altında indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının elektron değişim hızı birbirine eşittir. Dolayısıyla indirgenme ve yükseltgenme akım yoğunlukları da birbirine eşit olur.



Şekil 3.4: Kuramsal anodik ve katodik polarizasyon diyagramı (ASTM, 2014).

3.5 Elektrokimyasal Potansiyellerin Ölçülmesi

Elektrot potansiyellerinin mutlak değerler olarak saptanmaları potansiyeli belli, kararlı elektrot sistemlerine karşı ölçümlerini gerektirir. Bu amaçla kullanılan elektrotlar mukayese elektrotu veya referans elektrot olarak adlandırılır. Potansiyeli ölçülecek metal elektrot ve referans elektrottan kurulu hücrenin elektromotor kuvveti iç direnci yeterince yüksek bir potansiyel ölçer yardımı ile okunur. Bulunan değerle referans elektrotun sabit potansiyeli arasındaki fark metalin elektrot potansiyeli olarak değerlendirilir. En sık kullanılan referans elektrotlar hidrojen ve kalomel elektrotlardır. Doymuş kalomel elektrotun yapısı Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Bunların dışında gümüş-gümüş klorür ve bakır-bakır sülfat elektrotlar da önemli referans elektrot çeşitlerindedir.



Şekil 3.5: Doymuş kalomel elektrotun yapısı (Ahmad, 2006; Popov, 2015).

Korozyon eğiliminin saptanmasında ihtiyaç duyulan verilerden biri standart elektrot potansiyelidir. En sık rastlanan elektrot tepkimeleri için standart elektrot potansiyelleri (E^0) en aktiften başlayarak en soy olana doğru elektrokimyasal gerilim dizini adı verilen bir sıralamayla ifade edilmektedir. Standart elektrot potansiyeli bir metalin indirgenmeye mi, yoksa yükseltgenmeye mi yatkın olduğunu ifade eder. Korozyon eğiliminin saptanmasında

ve hesaplanmasında ihtiyaç duyulan standart elektrot potansiyelleri bu dizinden elde edilir. Tablo 3.1’de standart elektrot potansiyellerinin indirgenme potansiyelleri verilmiştir. Elektrot değerleri mutlak değerler olmayıp ancak potansiyeli keyfi olarak sıfır (veya sıfırdan farklı bir değer) kabul edilen mukayese halinin kullanılması ile sayısal bir veriye dönüşebilir. Korozyon hücresinin elektromotor kuvveti ise herhangi bir mukayese haline gerek duymadan ölçülerek saptanır. Ancak elektrot potansiyelleri, potansiyeline belirli bir değer yüklenen referans elektrotuna karşı ölçülebilir. Uluslararası kabul gören mukayese hali hidrojen tepkimesinin ($H_2 = 2H^+ + 2e^-$) “sıfır volt” sayıldığı standart potansiyeldir. Böylece herhangi bir elektrotun potansiyeli, o elektrot ile standart hidrojen elektrotundan oluşan bir hücrenin potansiyeli olarak değerlendirilir (Doruk, 2014).

Tablo 3.1: Elektrokimyasal gerilim dizini.

Elektrot reaksiyonu	Hidrojen elektrotuna göre standart potansiyel (Volt, 25 °C)
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrow Au_{(s)}$	1,50
$Pt^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Pt_{(s)}$	1,200
$Pd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Pd_{(s)}$	0,987
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Hg_{(s)}$	0,854
$Ag^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Ag_{(s)}$	0,800
$Hg_2^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2Hg_{(s)}$	0,789
$Cu^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Cu_{(s)}$	0,521
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Cu_{(s)}$	0,337
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$	(Reference 0,000)
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Pb_{(s)}$	- 0,126
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Sn_{(s)}$	- 0,136
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Ni_{(s)}$	- 0,250
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Co_{(s)}$	- 0,277
$Tl^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Tl_{(s)}$	- 0,336
$In^{3+}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrow In_{(s)}$	- 0,342
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Cd_{(s)}$	- 0,403
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Fe_{(s)}$	- 0,440
$Ga^{3+}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrow Ga_{(s)}$	- 0,53
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrow Cr_{(s)}$	- 0,74
$Cr^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Cr_{(s)}$	- 0,91
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Zn_{(s)}$	- 0,763
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Mn_{(s)}$	- 1,18
$Zr^{4+}_{(aq)} + 4e^- \leftrightarrow Zr_{(s)}$	- 1,53
$Ti^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Ti_{(s)}$	- 1,63
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrow Al_{(s)}$	- 1,66
$Hf^{4+}_{(aq)} + 4e^- \leftrightarrow Hf_{(s)}$	- 1,70
$U^{3+}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrow U_{(s)}$	- 1,80
$Be^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Be_{(s)}$	- 1,85
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Mg_{(s)}$	- 2,37
$Na^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Na_{(s)}$	- 2,71
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Ca_{(s)}$	- 2,87
$K^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow K_{(s)}$	- 2,93
$Li^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow Li_{(s)}$	- 3,05

Elektrokimyasal potansiyellerin ölçülmesinde deneysel polarizasyon yöntemleri önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin sulu ortamda korozyonunun elektrokimyasal olduğunun keşfedilmesinden itibaren elektrokimyasal yöntemler korozyonun izlenmesi ve mekanizmasının anlaşılmasında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler korozyon hızının saptanmasında hızlı sonuçlar vermektedir (Bereket ve Gerengi, 2015).

3.6 Elektrokimyasal Polarizasyon Yöntemleri

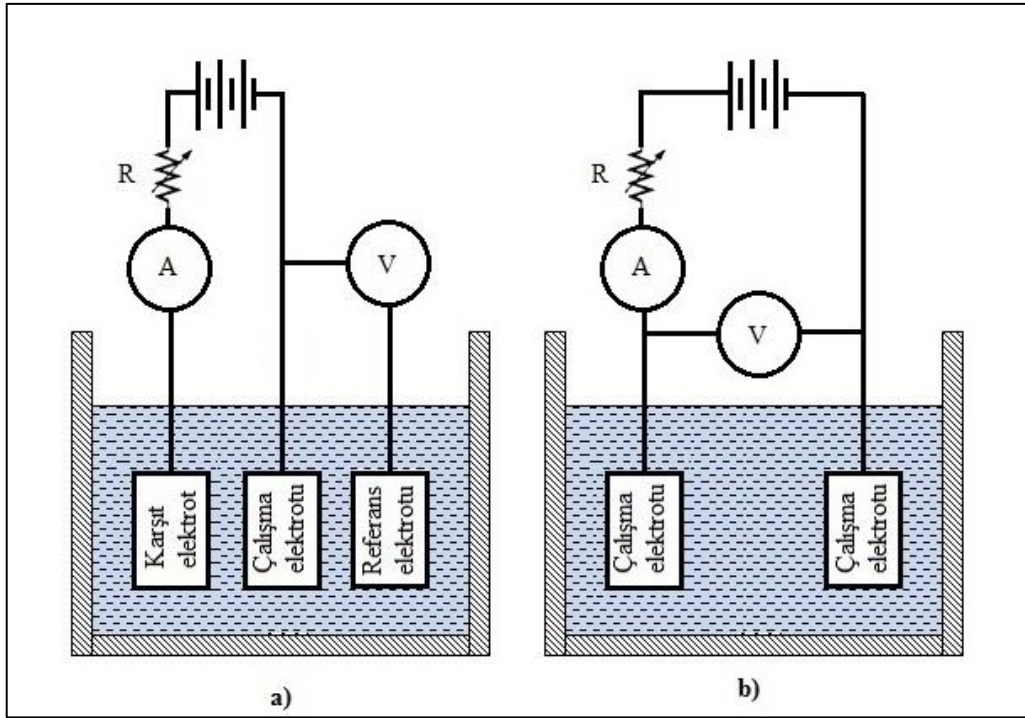
Bırakıldığı ortam içinde çözünmekte olan bir metalin ölçülen potansiyeli korozyon potansiyelidir. Çözünmekte olan metale belli bir yönde (anodik veya katodik) dış akım uygulayarak polarizasyonu sağlandığında ölçülen üst potansiyeller korozyon potansiyelinden sapmalardır. Bu sapmaları uygulanan dış akım yoğunlukları ile ilişkilendirerek elde edilen eğri ise deneysel polarizasyon eğrisi olarak adlandırılır.

Metallerin korozyon özelliklerinin belirlenmesi aygıtsal çözümlenmeleri gerektirir. Bu nedenle ihtiyaç duyulan temel verilerin elde edilmesinde deneysel polarizasyon tavrı oldukça önemlidir. Deneysel polarizasyon eğrisi, korozyon akım yoğunluğu yanında korozyon hızını belirleyen kinetik parametreler hakkında da bilgi verir (Doruk, 2014). Korozyon hızı tayininde elektrokimyasal yöntemlerin gelişmesiyle birlikte polarizasyon eğrilerinin kullanımı mümkün hale gelmiştir. Polarizasyon eğrileri potansiyostatik veya galvanostatik yöntemlerle elde edilebilmektedir.

3.6.1 Galvanostatik Polarizasyon Yöntemi

Galvanostatik polarizasyon yönteminde elektrota sabit bir akım uygulanır. Bu sabit akım altında anodik veya katodik yönde elektrotun potansiyeli ölçülür. Uygulanan akım yoğunluğuna karşılık ölçülen aşırı gerilimler grafiğe geçirilir. Akım yoğunluğunun her değerine karşılık potansiyelin belirli bir yatışkın değeri olmalıdır. Bu varsayım potansiyel-akım yoğunluğu ilişkisinin kararlı olduğu bölgeler için geçerlidir. Galvanostatik yöntemde katodik polarizasyon eğrisinin tamamı, anodik polarizasyon eğrisinin ise yalnız aktif ve transpasif kısımları görüntülenir. Galvanostatik yöntem pasifleşme potansiyeli, pasifleşme akım yoğunluğu ve özellikle çukurcuklaşma potansiyeli gibi büyüklüklerin saptanmasına olanak vermediğinden pasifleşme incelemeleri için yetersizdir (Doruk, 2014).

Galvanostatik yöntemde iki ve üç elektrotlu sistemler mevcuttur. Şekil 3.6'daki üç elektrot sisteminde bulunan elektrotlar, çalışma, yardımcı ve referans elektrot olmak üzere üç adettir. Çalışma elektrotuna (incelenen metal) anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım inert bir yardımcı elektrotla uygulanır. Referans elektrota karşı belirlenen elektrot potansiyeli bu sabit dış akım altında ölçülür. Uygulanan akım yoğunluğu değişken bir reosta ile ayarlanarak daha sonra elektrot potansiyeli tekrar ölçülür. Şekil 3.6b'deki referans elektrot bulunmayan iki elektrotlu sistemde ise eş iki çalışma elektrotu kullanılır.

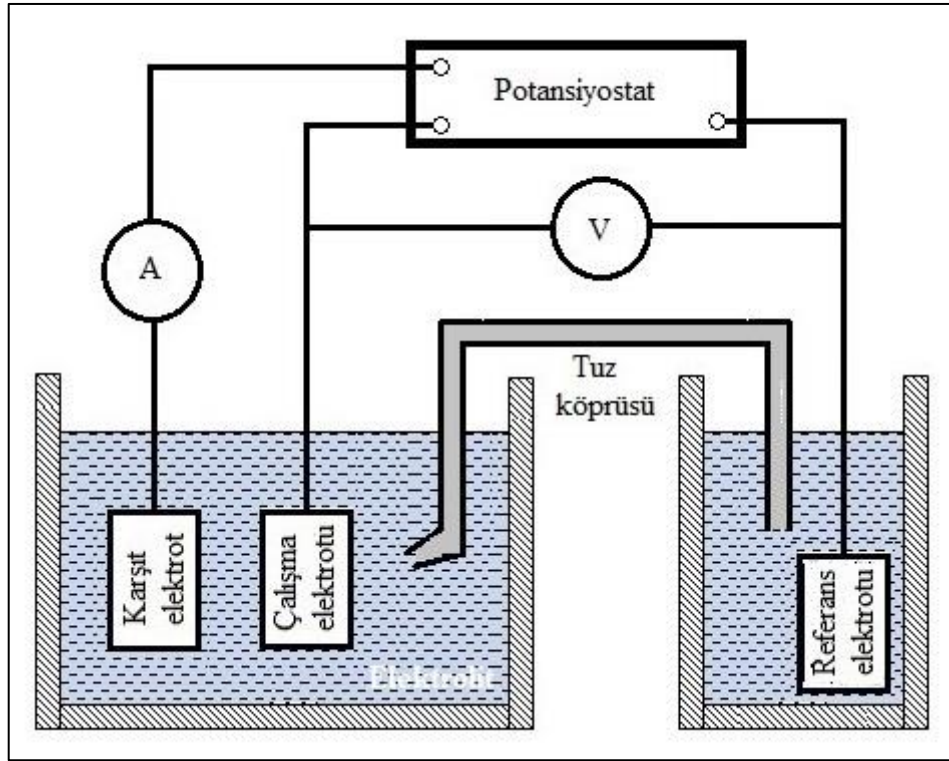


Şekil 3.6: Galvanostatik yöntemde aygıtsal yapı (a) üç elektrotlu sistem, (b) iki elektrotlu sistem.

3.6.2 Potansiyostatik Polarizasyon Yöntemi

Galvanostatik yöntemin yetersizliklerini gidermek amacıyla yapılan çalışmalar potansiyostatik yöntemin geliştirilmesini sağlamıştır. Potansiyostatik yöntemde kontrol edilen değişken örnek elektrotun (çalışma elektrotu) yani incelenen metalin elektrot potansiyelidir. Aktif → pasif dönüşümü sırasında oluşabilecek kararsızlıklar dışında elektrot potansiyelinin her değerine karşılık akımın belirli bir yatışkın değeri vardır. Bu nedenle potansiyostatik yöntemde potansiyel-akım yoğunluğu eğrisinin eksiksiz olarak kaydedilmesi mümkündür.

Elektrot potansiyelinin serbest değişken olarak kontrolü iki farklı yolla gerçekleştirilir. İlk yaklaşımda (potansiyostatik yöntem) elektrot potansiyeli belirli bir değerden başlayarak kademeli olarak değiştirilip yükseltilir. Böylece inceleme için gerekli olan potansiyel aralığı taranmış olur. İkincisinde ise (potansiyodinamik yöntem) potansiyel sabit hızla sürekli değiştirilir. Sisteme yüklenen her potansiyel değerine karşılık kaydedilen akımın yatışkın bir değere ulaşması incelenen korozyon olayına bağlı olarak çok farklı süreler gerektirebilir. Elektrot potansiyelinin kademeli veya sürekli değiştirilmesi elektromekanik veya elektronik tarama aygıtları ile gerçekleştirilir. Bu aygıt potansiyostat adı verilen potansiyel kontrol aygıtıdır (Şekil 3.7). Potansiyostatın görevi, hücre içinden geçen akımın büyüklüğünden bağımsız olarak, örnek elektrotun potansiyelini ön ayar değerinde sabit tutmaktır. Bu işlevin gerçekleştirilmesindeki ilk adım, örnek elektrotun potansiyelini bir referans elektrot ile ölçmektir (Doruk, 2014).



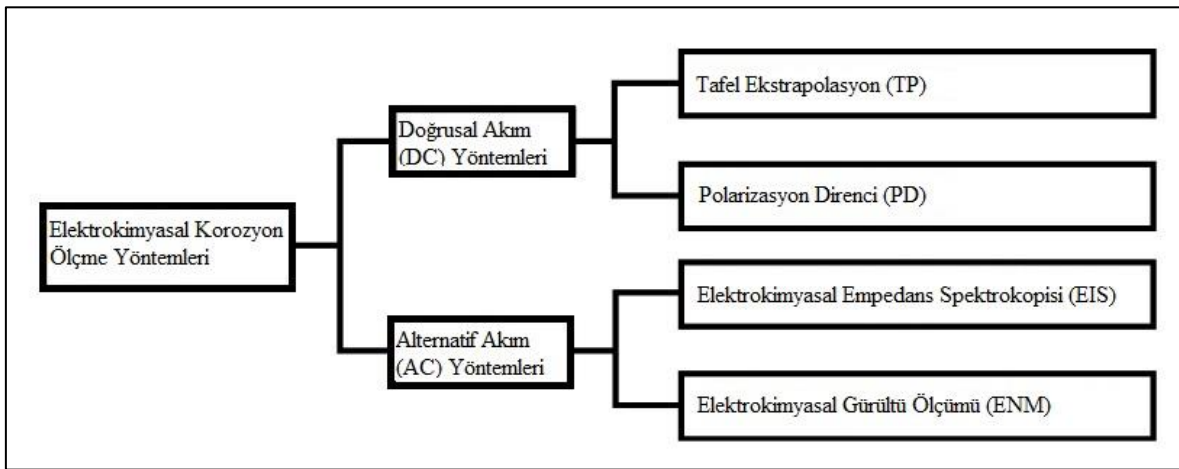
Şekil 3.7: Potansiyostatik yöntemde aygıtsal yapı.

3.7 Korozyon Hızı Tayin Yöntemleri

Korozyon hızının saptanabilmesi için kinetik parametrelerin, yani anodik ve katodik polarizasyon özelliklerinin bilinmesi gerekir. Polarizasyon özellikleri adı altında

anladığımız, potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerini tanımlayan Tafel eğimi (β) ve dönüşüm akım yoğunluğudur. Bu veriler yalnızca deneysel yöntemlerle saptanabilmektedir.

Korozyon hızı ölçümlerinde kullanılan geleneksel yöntemler (elektrokimyasal olmayan yöntemler) ağırlık azalması, çözelti analizi, metalik numunenin direnç ölçümünü kapsayan yöntemlerdir. Sıklıkla kullanılan elektrokimyasal yöntemler ise doğru akıma (DC) dayalı Tafel Ekstrapolasyon (TP), Polarizasyon Direnci (PD) ve alternatif akıma (AC) dayalı Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Elektrokimyasal Gürültü Ölçümü (ENM) yöntemleridir (Şekil 3.8). Bu yöntemler dışında farklı yöntemler de mevcuttur.



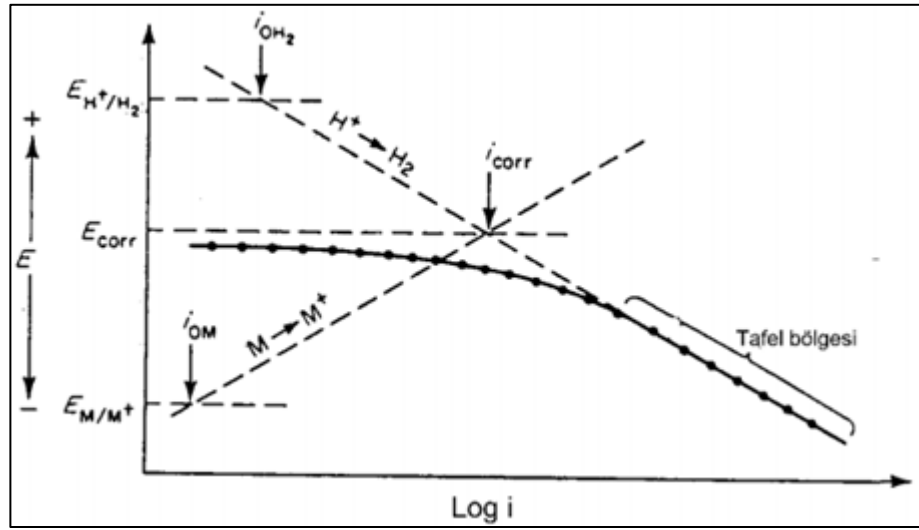
Şekil 3.8: Korozyon ölçümünde kullanılan temel elektrokimyasal yöntemler (Bereket ve Gerengi, 2015).

3.7.1 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Uygulanan dış akım, korozyon akımının yaklaşık on katını aştığında polarizasyon eğrileri bir kırılma gösterir. Şekil 3.9’da görülen polarizasyon eğrisinde bu kırılma noktasından sonra ($E-\log i$) arasında bir doğrusal bölge başlar. “Tafel bölgesi” olarak adlandırılan bu bölgedeki doğrunun eğimine de “Tafel eğimi” denir. Doğrusal bölgedeki doğru, korozyon potansiyeline göre tahmin edilirse, kesim noktası korozyon akım yoğunluğunu (korozyon hızı) verir.

Tafel ekstrapolasyon tekniği, korozyon hızının ve Tafel parametrelerinin saptanmasına olanak vermesine rağmen korozyon hızının izlenmesinde uygun değildir. Bunun nedeni

metalın geniş potansiyel aralıklarında polarize edilmesinden dolayı ölçümün zaman alıcı olmasıdır. Aynı zamanda elektrot yüzeyi ölçüm sırasında değişmektedir.



Şekil 3.9: Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.

Şekil 3.9’da katodik polarizasyon eğrisinin Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu görülmektedir. Teorik olarak anodik polarizasyon eğrilerinde, katodik polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi lineer bir Tafel bölgesi mevcut olmalıdır. Bununla birlikte anodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal şekilde olmayabilir. Anodik polarizasyon eğrileri aşağıdaki nedenlerden dolayı ideal durumdan sapmaktadır (Doruk, 2014):

- Anodik reaksiyonlar bir çözünme reaksiyonudur. Bu nedenle anot yakınındaki çözelti özellikleri kısa sürede değişir.
- Çözünme sonucu metal yüzeyi değişikliğe uğrar.
- Korozyon ürünleri metal yüzeyinde çözünmeyen bileşikler halinde çökerek metalin pasifleşmesine neden olabilirler.

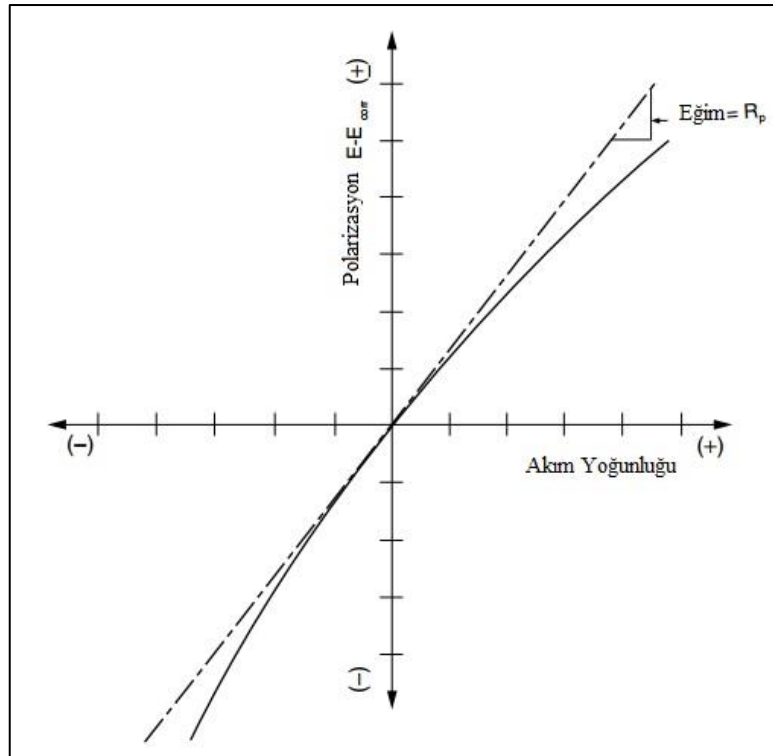
3.7.2 Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyon akım yoğunluğu ile uygulanan akım yoğunluğu arasında doğru orantılı bir ilişkinin olması mantığına dayanan deneysel yöntem polarizasyon direnci yöntemidir. Polarizasyon direnci yönteminin teorik temelleri Stern ve Geary (1957) tarafından atılmıştır. Polarizasyon eğrilerinin davranışı korozyon potansiyelinin ± 10 mV yakınında

doğrusal bir değişim gösterir. Bu değişim uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında gerçekleşir (Stern ve Geary, 1957). Şekil 3.10'da polarizasyon eğrileri doğrusal bölgede bir eğime sahip olur. Korozyon potansiyeli civarındaki bu eğimine $[RP = (\Delta E/\Delta I)]$ "polarizasyon direnci" denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Buna göre, korozyon potansiyeli civarında uygulanan akım değişikliğinin (ΔI) etkisiyle oluşan potansiyel farkı (ΔE) arasında Eşitlik 11'deki gibi bir bağıntı vardır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_b}{2.303 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_b)} R_p \quad (11)$$

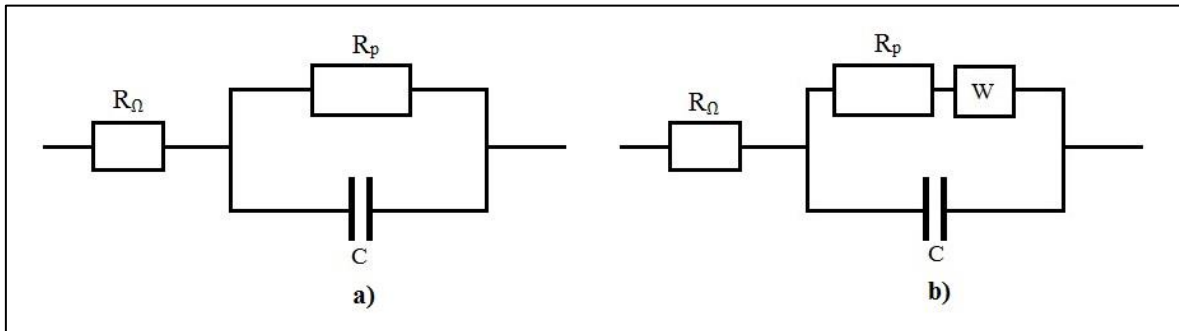
Eşitlik 11'de verilen bağıntıda β_a anodik ve β_c katodik Tafel sabitleridir. Tafel sabitleri deneysel olarak belirlenir. Bu değerlerin ölçülemediği durumda her ikisi için de 0,12 Volt olarak alınabilir. i_{corr} ise korozyon akım yoğunluğudur. $\Delta E/\Delta I$, akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli civarındaki eğimidir ve polarizasyon direnci olarak adlandırılmaktadır. Polarizasyon direnci yönteminin uygulanmasında iki veya üç elektrotlu sistemler kullanılmaktadır.



Şekil 3.10: Polarizasyon direncine ait akım-potansiyel grafiği.

3.7.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Korozyon hızının deneysel olarak saptanmasında kullanılan doğru akım yöntemlerine (Tafel uzatımı ve polarizasyon direnci yöntemleri) yöneltilemeyen temel eleştiri çözünmekte olan metalin polarizasyonu sonucu korozyon potansiyelinden, yani doğal elektrokimyasal koşullardan uzaklaşılmasıdır. Bu soruna yanıt niteliğinde deneysel bir yaklaşım olan EIS yönteminde çözünen metal elektrot küçük genlikli (5-10 mV) potansiyel sinüzoidi gönderilerek uyarılır. Geniş bir frekans aralığını tarayarak gerçekleştirilen bu uygulamaya karşı elde edilen akım yanıtı yorumlanarak sonuca ulaşılır. Alınan yanıtlar resesif ve kapasitif niteliktedir. Resesif olanlar ortam direnci (R_{Ω}) ve polarizasyon direncinden (R_p), kapasitif olan ise metal-elektrolit ara yüzeyinde yer alan elektriksel çift tabakadan (C_0) kaynaklanır. Aktivasyon polarizasyonu altında korozyona uğrayan metal Şekil 3.11'de görülen paralel bağlı direnç-kapasitör devresi ile tanımlanır (Doruk, 2014). Şekil 3.11a'da aktivasyon polarizasyonu ve Şekil 3.11b'de derişim polarizasyonu altında oluşan korozyon tepkimeleri benzetişimi için kullanılan elektrik devreleri görülmektedir.



Şekil 3.11: Korozyon tepkimesinin benzetişimi için kullanılan elektrik devreleri (Keddam vd., 2014).

3.7.4 Elektrokimyasal Gürültü Ölçümü Yöntemi (ENM)

Elektrokimyasal gürültü ölçüm yöntemi (ENM), özellikle lokal korozyon hızının ölçülmesinde güvenilir sonuçlar veren yeni bir yöntemdir. ENM'nin en önemli avantajı polarize elektrotlara ihtiyaç olmamasıdır. Yüzeyde meydana gelen korozyonun özelliklerinin farklı olmasından dolayı akım ve potansiyeldeki küçük değişimler ENM yöntemiyle tespit edilebilmektedir. Elde edilen gürültülerin kaynağı çukurcuk, homojen dağılımlı korozyon veya tanecik yapısından kaynaklı ortaya çıkan akım ve potansiyeldir. ENM ölçümlerinde akım ve potansiyelin zamana karşı değişimleri çizilir. ENM ölçümleri,

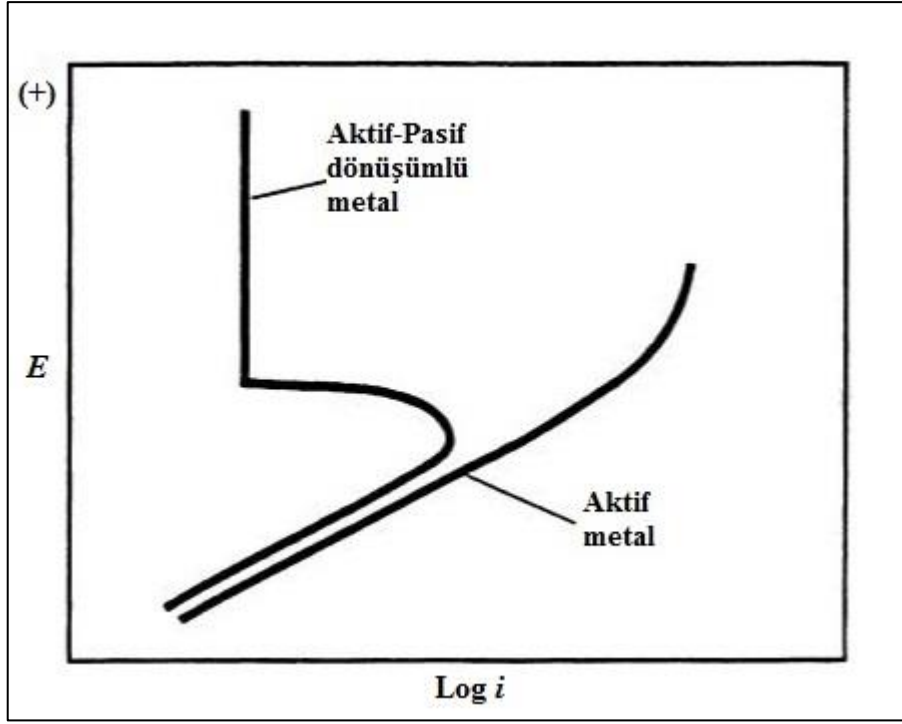
potansiyel gürültüsü incelenen numunenin potansiyelinden düşük bir referans elektrotla karşı veya akım gürültüsünün eş iki elektrot arasındaki ilişkisi belirlenerek yapılır. Bununla birlikte iki tekniği birleştirmek de mümkündür.

ENM ölçümlerinin avantajı, lokal korozyonun erken aşamalarını tespit etme ve sürtünme bölgesindeki film bozunumunu izole ederek inceleme olanağı vermesidir (Quan vd., 2006). Ayrıca hidrojen oluşumu da akım ve korozyon değişiminden anlaşılabilir (Wu ve Celis, 2004). Kayma temaslı aşınma koşullarında aşınma izi yerel korozyona uğrayan yüzeyin bir parçası olarak düşünülür. Aşınma izi dışındaki alan pasif durumdaki yüzey olarak değerlendirilir. Bununla birlikte, ENM sinyallerinden edinilebilecek elektrokimyasal bilgilerin anlaşılması aslında sınırlıdır. ENM sinyalleri üzerindeki katodik işlemlerin (özellikle de çözülmüş oksijenin azalması) belirsizliğe neden olmaktadır (Celis ve Ponthiaux, 2012).

3.8 Elektrokimyasal Pasiflik

Korozif ortamda bulunan bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağı elektromotor kuvvet serisi ile anlaşılabilir. Bu nedenle metallerin korozyona yatkınlığı veya dayanıklılığını değerlendirmede elektromotor kuvvet serisi oldukça önemlidir. Diğer yandan elektromotor kuvvet serisindeki krom, nikel, titanyum, alüminyum ve magnezyum gibi birkaç metal türü korozyona direnç konusunda sıra dışı bir tavır sergilemektedir. Yüksek korozyon eğilimlerine karşın, bu metallerin korozyona karşı sergiledikleri dirençlilik ilk bakışta çelişkili görülmektedir. Ancak, elektrokimyasal gerilim dizisinde hidrojenin altında yer alan bu metallerin yüzeyleri 1-10 nm kalınlığında bir oksit tabakası tarafından korozyona karşı korunmaktadır. Bu durum “elektrokimyasal pasiflik” olarak adlandırılmaktadır.

Aktif metallerle, aktif → pasif dönüşümlü metallerin anodik polarizasyon davranışları farklılık göstermektedir. Şekil 3.12 incelendiğinde aktif-pasif dönüşümlü metallerde sabit potansiyelde akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.



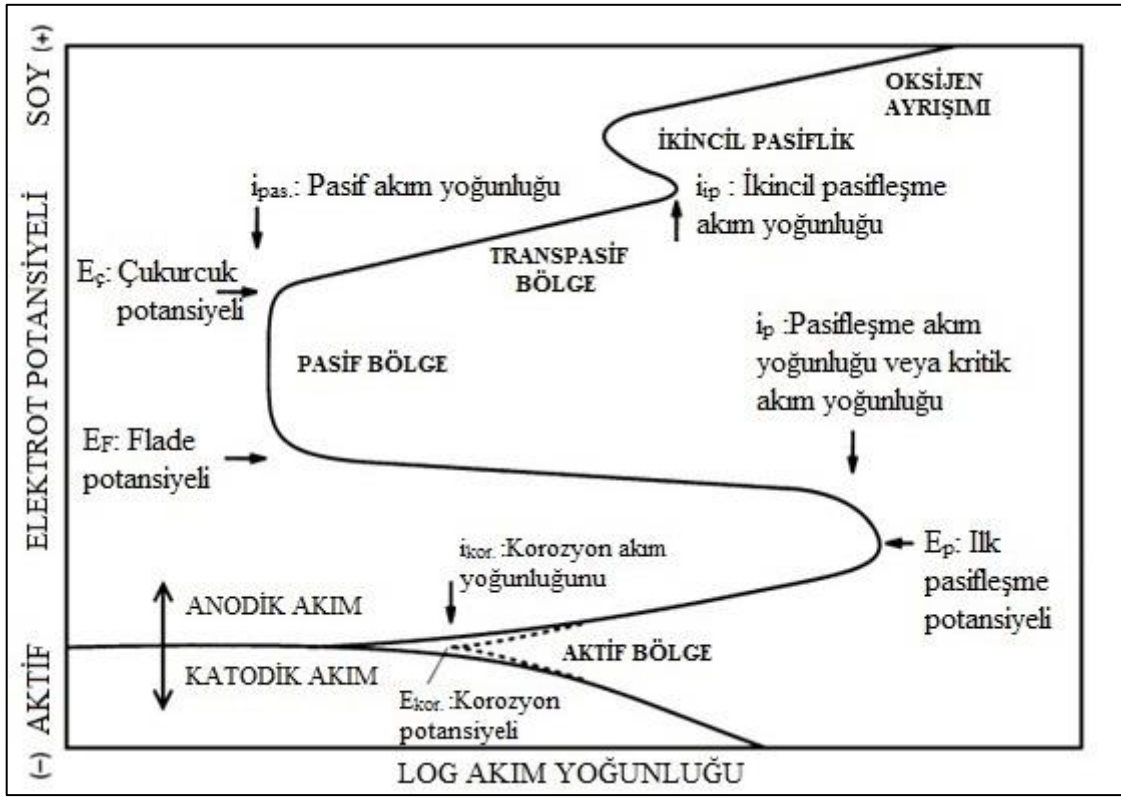
Şekil 3.12: Aktif ve aktif → pasif dönüşümlü metallere ait anodik polarizasyon eğrileri.

Pasifleşme eğilimi gösteren metaller buldukları çevrenin özelliğine göre aktif → pasif veya pasif → aktif dönüşümü şeklinde çift davranış sergilemektedir. Pasif durumdayken korozyona karşı dirençli olan metaller aktif tavrıyla birlikte yüksek hızla çözülmeye başlamaktadır. Ortam özellikleri pasif malzemelerin çift davranış göstermelerini engelleyebilir veya hızlandırabilir.

Aktif → pasif dönüşümü Şekil 3.13'te gösterilen anodik polarizasyon eğrisi ile tanımlanmaktadır. Metallerin potansiyelinin sabit tutulabildiği koşullarda (potansiyostatik kontrol) net akım yoğunluğunda ani ve büyük ölçüde azalma görülür. Şekil 3.13'te görülen ve aktif → pasif dönüşümü olarak adlandırılan bu gelişme sonucunda pasiflik sağlanmış olur. Pasif tavrın korunabildiği potansiyel aralığı genellikle geniştir.

Pasifleşmiş metalin potansiyeli yükseltince metal ve ortam özelliklerine bağlı olarak bazı elektrot tepkimeleri ağırlık kazanır. Yeterli elektrik iletkenliğinden yoksun olan pasif film kalınlaşma eğilimi gösterir. Buna karşılık pasif katmanın yeterince iletken olması halinde oksijen ayrışımı başlar ve ortam dışı iyonlar elektrot-çözelti ara yüzeyinde oksitlenir. Akım yoğunluğunun devamlı yükselmesine karşın pasif tavrı korunur. Ancak mevcut ortamda

çözünür bazı oksitlerin oluşumu üzerine metal çözünmesi yeniden başlar. Buna metal çözünümlü transpasiflik denir (Doruk, 2014).



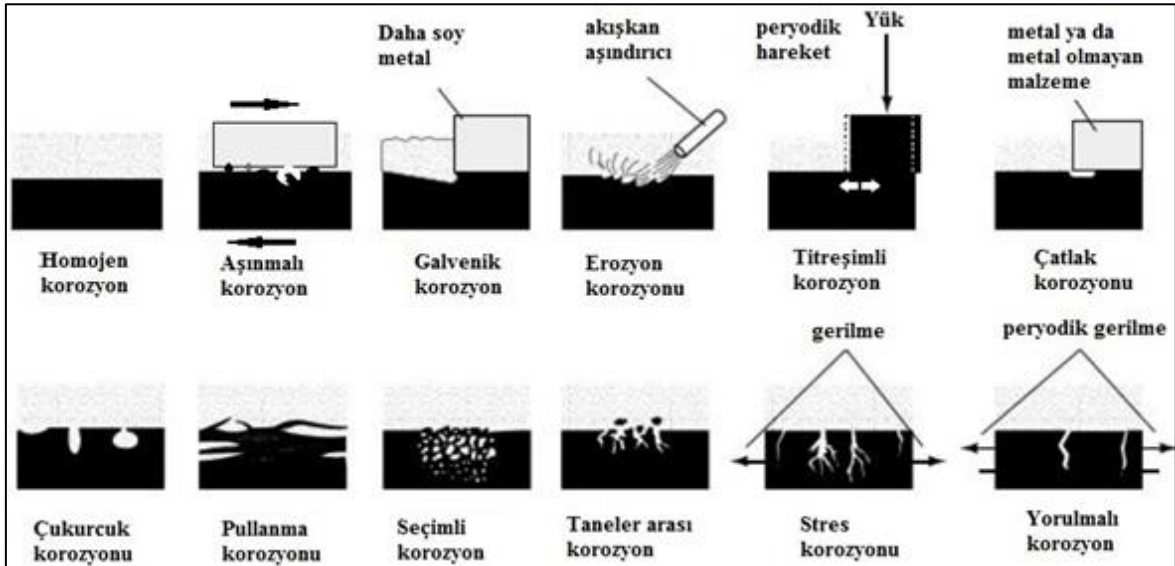
Şekil 3.13: Metallerin anodik tavrını yansıtan potansiyostatik polarizasyon eğrisi.

Pasifleşme mekanizması ve pasifleşme eğilimine yönelik verilerdeki belirsizlikler potansiyostatik polarizasyon deney yöntemi ile büyük ölçüde giderilmektedir. Potansiyostatik polarizasyonda kontrol edilen değişken elektrot potansiyelidir. Pasifleşme davranışını gözlemlemek için metalin potansiyeli korozyon potansiyelinden başlanarak kademeli ve sabit hızda anodik yönde polarize edilir. Bu işlem inceleme için gerekli potansiyel aralığının tümüyle taranmasına dek sürdürülür. Potansiyel değerlerine karşılık gelen akımlar, potansiyele karşı taşınarak anodik polarizasyon (potansiyel-akım yoğunluğu) eğrileri elde edilir. Metallerin anodik tavrını yansıtan potansiyostatik polarizasyon eğrisi Şekil 3.13'te görülmektedir. Şekil 3.13'te E_p pasifleşme potansiyeli, i_p pasifleşme akım yoğunluğu, i_{pas} pasif akım yoğunluğu, $E_p - E_c$ pasifleşmenin korunabildiği potansiyel aralığı, i_{ip} ikincil pasifleşme akım yoğunluğu, E_c çukurcuk potansiyeli, E_F Flade potansiyeli, E_{kor} korozyon potansiyeli i_{kor} korozyon akım yoğunluğunu göstermektedir.

Pasifleşme potansiyeli, aktif → pasif dönüşümü için katodik tepkimenin ürettiği potansiyelin aşması gereken bir eşiktir. Bu durumda pasifleşme potansiyeli ne kadar yüksekse, metalin aktif → pasif dönüşümüne uğrayarak pasifleşmesi de o kadar zordur. Bunun yanında aktif → pasif dönüşümünün gerçekleşmesi için katodik tepkimeyle üretilen akım yoğunluğunun bu değeri aşması gerekir. Pasifliğin korunabildiği potansiyel alanının üst sınırı çukurcuk (veya yarma) potansiyelidir. Bu sınırın aşılması ile çukurcuklaşma başlar. Çukurcuk potansiyeli ne kadar yüksek veya pasifliğin korunabildiği potansiyel aralığı ne kadar genişse, çukurcuklaşma (pitting) olasılığı da o ölçüde azalır (Doruk, 2014). Özellikle paslanmaz çeliklerde sıklıkla görülen çukurcuk korozyonunun kaynağı pasif potansiyel aralığının ortam etkileriyle daralmasıdır.

3.9 Korozyon Türleri

Korozyon olayı metali çevreleyen ortamın özelliklerine ve oluşum mekanizmalarına göre birbirinden farklılık gösterir. Korozyon türlerinin farklı şekillerde sınıflandırılması söz konusu olsa da pratik anlamda oluşum mekanizmaları göz önüne alındığında korozyonun on iki ayrı çeşidi olduğu söylenebilir. Korozyonun türü alınacak önlemlerin de birbirinden farklı olmasını gerektirir. Korozyon türleri Şekil 3.14’te gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Korozyon türleri.

3.9.1 Homojen Korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızda yürüyen, diğer bir deyişle metalde her noktada eşit bir incelmenin olduğu, korozyon çeşididir. Etkin bir pasifleşme özelliğine sahip olmayan demir gibi metaller homojen korozyona eğilimlidir (Cicek ve Al-Numan, 2011). Homojen korozyon metallerde büyük miktarda malzeme kaybı ile sonuçlanabilir. Homojen korozyon hızı, birim zamanda birim yüzey alanına düşen ağırlık kaybı olarak ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{gün}$) veya ortalama kalınlık azalması ($\text{mm}/\text{yıl}$) olarak ifade edilebilir. Homojen korozyon, yüzey boyunca dağılmış mikro-korozyon hücreleri ile gerçekleşir. Her bir metal için verilen ortalama korozyon oranı değerleri, eş dağılımlı korozyon varsayımına dayanmaktadır. Doğru malzeme seçimi, inhibitörler, kaplamalar, anodik veya katodik koruma yöntemleriyle homojen korozyon önenebilir (Davis, 2000).

3.9.2 Aşınmalı Korozyon

Birbirlerine göre bağıl hareket yaparak aşınan malzemelerin aynı zamanda korozyona uğradığı korozyon türüdür. Aşınmalı korozyon esnasında iki metal yüzeyinin sürtünmesinden dolayı küçük metal parçacıklar yüzeyden kopar. Kopan parçalar hemen oksitlenerek korozyona uğrar.

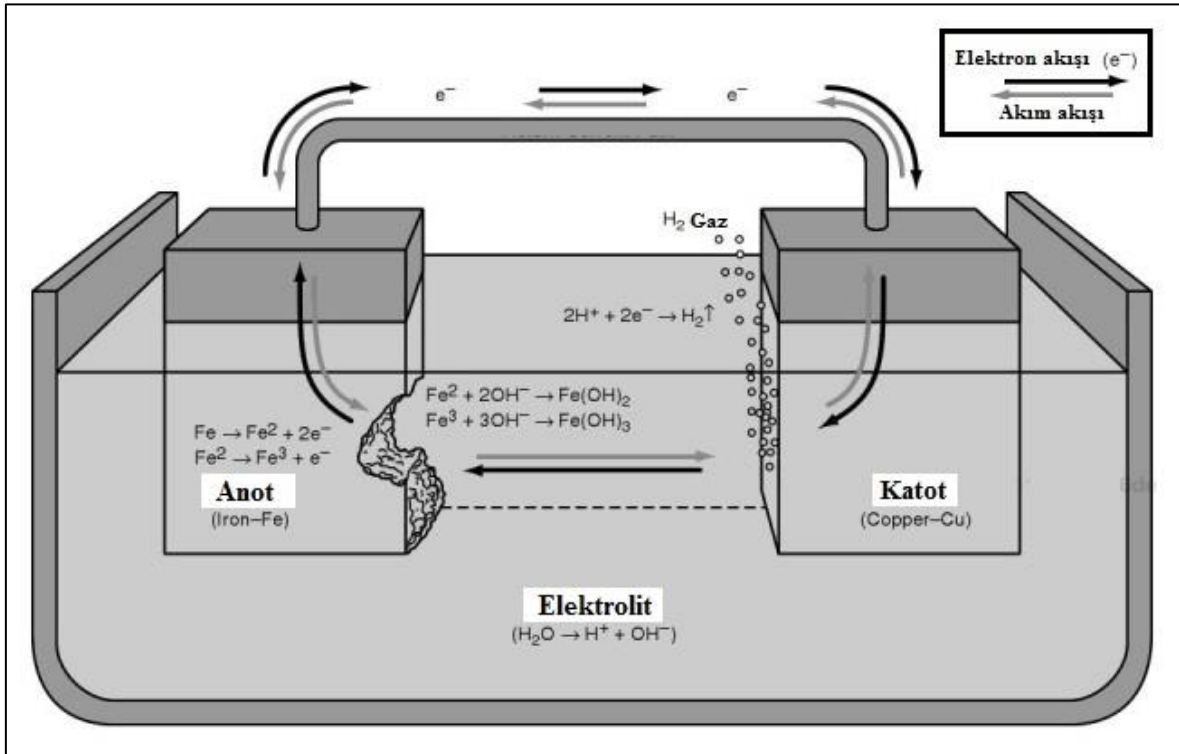
Özellikle pasif metallerde sürtünme ve aşınma etkileriyle birlikte malzeme yüzeyindeki koruyucu oksit tabaka bozulur. Çeşitli malzemelerin taşınması sırasında da görülen aşınmalı korozyona alüminyum alaşımlar çok yatkındır. Gemilerde taşınan yüklerde de görülen bu korozyon türü için taşınacak malzemelerin yağlanarak korunması önerilir. Benzer sorun galvanizle kaplanmış malzemelerin taşınmasında da görülür. Taşıma esnasında sürtünme ile hasara uğramış malzemeler, depoda bekleme süresince hızlı bir şekilde korozyona uğrar.

Aşınmalı korozyonun bir elektrolit içinde gerçekleşmesi de mümkündür. Bu durumda tribokorozyon olarak adlandırdığımız durum ortaya çıkmaktadır. Deniz suyu ortamında gerçekleşen aşınma olayları da bu kapsamda değerlendirilebilir. Deniz suyunda gemi demir zincirlerinin baklalarının birbirlerine sürtünmesi ve aynı anda korozyona uğraması aşınmalı korozyona bir örnektir. Aşınmalı korozyonun görüldüğü önemli yerlerden biri de

vücut içi implantlardır. Biyotribokorozyon olarak da adlandırılan implantların vücut içinde aşınması ve korozyona uğraması da aşınmalı korozyona bir örnektir.

3.9.3 Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon, iki farklı metalin bir elektrolit içinde elektriksel olarak iletken bir bağlantıya sahip olduğu durumlarda ortaya çıkan bir korozyon çeşididir. Korozyonun elektrokimyasal modelinde, iki kısmi reaksiyondan biri (anodik metal çözünmesi ve katodik oksijen indirgemesi) hemen hemen sadece bir metal üzerinde gerçekleşir. Metallerden aktif olan anot, soy olan ise katot olarak davranır. Genel olarak, anodik metal çözünmesi şeklinde ortaya çıkan galvanik korozyonda soy olan metal korozyona uğramayıp sadece oksijen indirgemesi için katot olarak kullanılır. Bunun sonucunda ise elektrolit içinde bir korozyon hücresi meydana gelir. Şekil 3.15'te galvanik korozyon hücresi görülmektedir (Chattopadhyay, 2001).



Şekil 3.15: Tipik bir galvanik korozyon hücresi ve galvanik korozyonun oluşumu (AAWW, 2004).

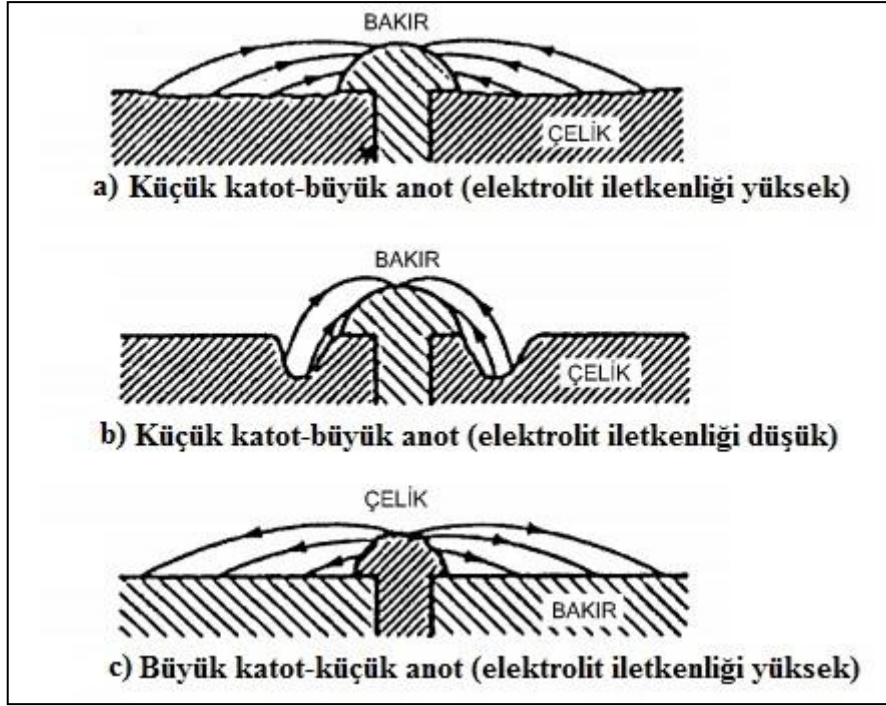
Metaller ya da alaşımların potansiyel farkı, ortam şartları, metal ya da alaşımların polarizasyon davranışları ve geometrik ilişkileri galvanik korozyonu şekillendiren unsurlardır (Davis, 2000).

Termodinamik verileri kullanarak ve uygulamalarda elde edilen ortak deneyimleri dikkate alarak, hangi malzeme bileşimlerinin galvanik korozyondan etkileneceğini tahmin etmek mümkündür. Buna göre galvanik seride aktif metaller üst sıralarda, soy olanlar ise alt sıralarda bulunmaktadır. Bu durum elektrolit içinde potansiyel farkından kaynaklanan bir elektrik akımını doğurur. Pratikte galvanik korozyondan korunmak için öncelikle galvanik seride birbirinden uzakta olan metallerin temasından kaçınılır.

Galvanik hücrelerdeki korozyon hızını belirleyen başat parametreler anot ve katot arasındaki potansiyel farkı ve elektrolitin iletkenliğidir. Diğer önemli bir husus ise anot/katot yüzey alanıdır. Katot yüzey alanına göre küçük yüzey alanına sahip bir anot yüksek akım yoğunluğuna sahip olur ve hızla çözünür. Bu oran büyüdükçe korozyon hızı da artar (Chattopadhyay, 2001). Tam tersi durum ise korozyonun geniş bir yüzey alanına yayılmasına ve düşük hızda ilerlemesine neden olur. Anot-katot yüzey alanlarının korozyon hızını nasıl etkilediği Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Buna göre çelik plakaya bakır perçin (küçük katot-büyük anot) ve bakır plakaya çelik perçin uygulamalarında (büyük katot-küçük anot) anodun çözünme davranışı değişiklik göstermektedir.

Şekil 3.16a ve Şekil 3.16c'deki uygulamalarda elektrolit olarak deniz suyu, Şekil 3.16b'de ise iletkenliği düşük bir elektrolit kullanılmıştır. Şekil 3.16c'de büyük bir katot bölgesinin varlığı çelik perçinlerin çok kısa sürede anodik olarak çözünmesine yol açar. Şekil 3.16a'da ise anot/ katot yüzey alanı küçüktür ve korozyon hissedilmez. Şekil 3.16b'de ise iletkenliği düşük elektrolit sadece katot bölgesi civarında şiddetli korozyona neden olur.

Galvanik korozyon kayma aşınmalı tribokorozyon çalışmalarında, aşınma izi ile aşınmayan bölge arasında oluşabilecek etkileşimlerden dolayı dikkate alınması gereken önemli bir korozyon türüdür (Dearnley ve Aldrich-Smith, 2004; Diomidis vd., 2010).



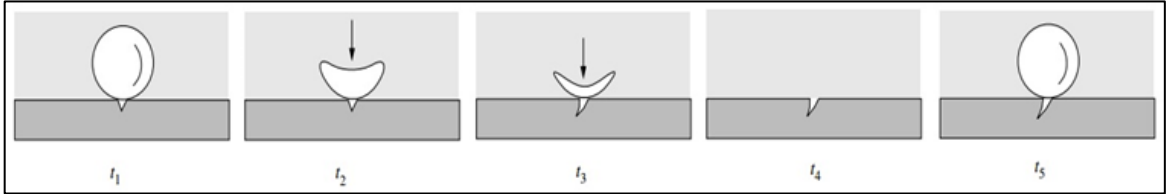
Şekil 3.16: Katot/anot yüzey alanları oranının galvanik korozyona etkisi.

3.9.4 Erozyonlu Korozyon

Korozif bir elektrolitin metal yüzeyinden belli bir hızda akması hem mekanik aşınma etkilerinin hem de korozyon etkilerinin ortaya çıkmasına neden olur. Erozyonlu korozyon olayında akışkanın ve akışkan içindeki korozyon ürünlerinin malzeme yüzeyinde oluşturdukları sürtünme etkileri malzeme kaybını artırır. Özellikle pasif metallerin yüzeylerindeki bazı bölgelerde erozyonlu korozyona bağlı olarak pasif oksit tabakalarının bozunumuyla birlikte şiddetli korozyon oluşur. Hem korozif etkiler hem de aşınma etkileri erozyonlu korozyonun bir tribokorozyon olgusu olarak değerlendirilmesini gerektirir.

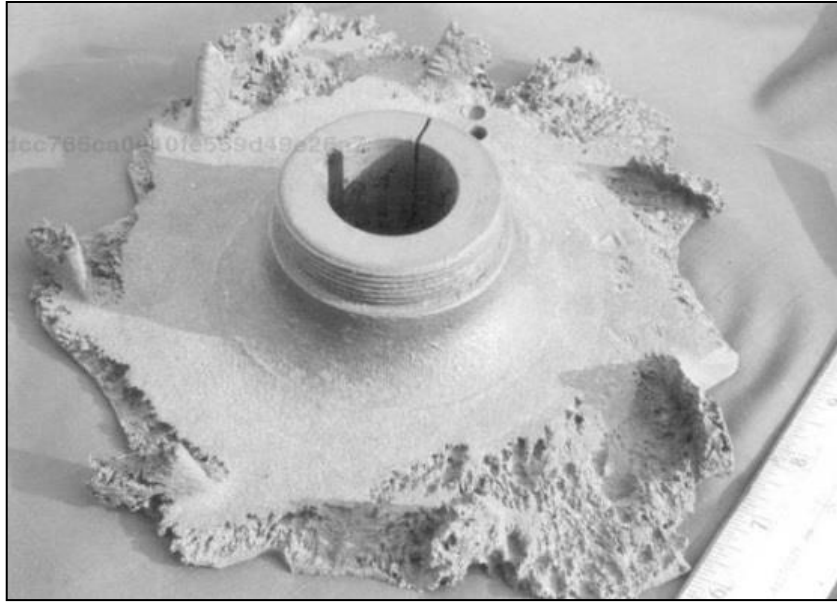
Borular, dirsekler, valfler, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değıştirciler ve türbin paletleri gibi akışkan hareketinin olduğu birçok makine ve ekipmanda karşılaşılan erozyonlu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Akış hızı erozyonlu korozyon olayını etkileyen en önemli parametredir ve artmasıyla erozyon etkisi de artar. Ayrıca akışkan elektrolitte katı partikül bulunması da malzeme kaybını artırır (Davis, 2000).

Erozyonlu korozyonun özel hallerinden biri kaviteasyondur. Kaviteasyonun oluşum mekanizması Şekil 3.17’de verilmiştir. Kaviteasyonda elektrolit içinde meydana gelen basınc farkları sonucu metal yüzeyinde patlamalar meydana gelir. Gemi pervaneleri, hidrolik türbinler ve pompa paletlerinde görülen kaviteasyonda gaz baloncuklarının patlayarak lokal bir bölgede hasara neden olmaları söz konusudur (Wood, 2017).



Şekil 3.17: Kaviteasyonun oluşum aşamaları (Landolt, 2007).

Şekil 3.18’de döküm çelikten üretilmiş bir besleme suyu pompasının çarkında gerçekleşen kaviteasyon hasarı görülmektedir.



Şekil 3.18: Döküm elikten üretilmiş pompa çarkının kaviteasyonu (URL-1).

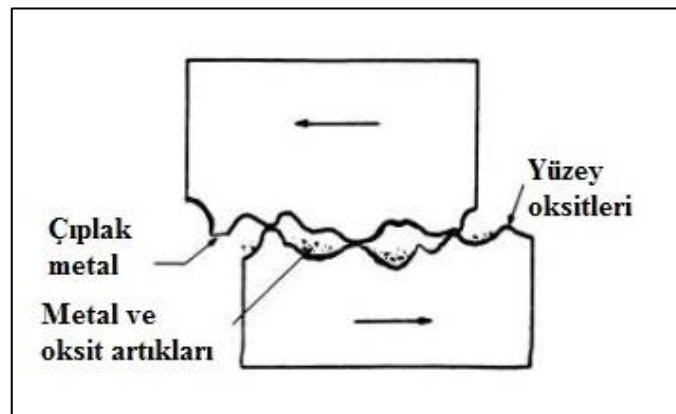
Akışkan içinde yüksek hızda hareket sonucu bazı bölgelerde vakum oluşur. Vakum altında sıvılar buharlaşabilir veya sıvı içindeki çözünmüş gazlar ayrışabilir. Bunun sonucunda ise basıncı düşük gaz baloncukları meydana gelir. Bu gaz baloncukları herhangi bir engelle karşılaştıklarında patlar. Patlama sonucunda oluşan yüksek vakum etkisiyle malzeme

yüzeyinde çukurlar oluşur. Oluşan çukurlar ise yeni kabarcıkların oluşumuna ve bunu takiben de oyukların gittikçe büyümesine yol açar.

3.9.5 Titreşimli (Fretting) Korozyon

Titreşimli korozyon, hareketin kısıtlandığı ve çok küçük genlikli olarak gerçekleştiği, aşınma ve korozyon olaylarının birlikte görüldüğü bir korozyon türüdür. Oksidasyon, titreşimli erozyona neden olan en önemli bileşendir. Birbirine kaynaşmış yüzeyler arasında giren oksit partikülleri kazımalı aşınma şeklinde bir davranış gelişmesine neden olur. Titreşim gerçekleşen sistemlerde, türbin kanatları gibi yapıların kök kısımlarında yorulma ve çarpma aşınması sonucu hasarlar meydana gelir.

Titreşimli korozyonun görüldüğü en önemli alanlardan birisi de vücut içi implantlardır. İmplantlardaki küçük genlikli hareketlerin vücut sıvısı içinde gerçekleşmesi titreşimli korozyonun da bir tribokorozyon olgusu olarak değerlendirilmesini gerekli kılar. Şekil 3.19'da titreşimli korozyon mekanizmasında çok küçük genlikli harekette metal ve oksit artıklarının korozyonu ve aşınmayı artıran yapısı görülmektedir (Davis, 2000). Titreşimli korozyonun etkisinin belirlenmesinde temas yükü, sıcaklık, bağıl nem, hareketin genliği ve periyodu gibi parametreler oldukça önemlidir (Ahmad, 2006).

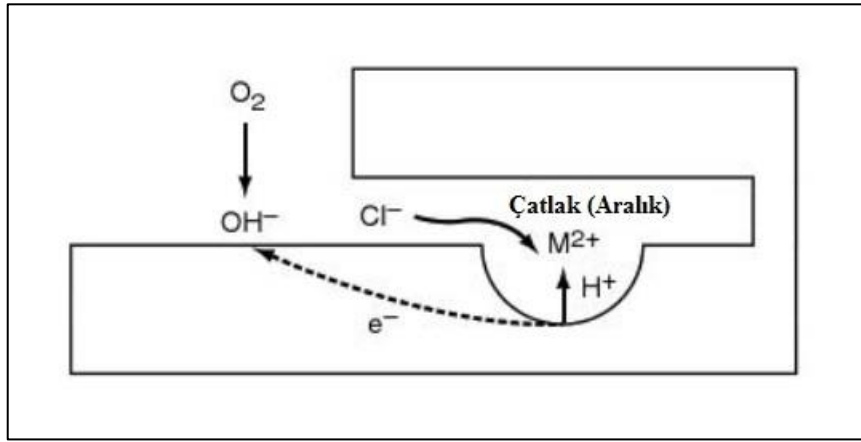


Şekil 3.19: Titreşimli korozyon oluşum mekanizması.

3.9.6 Aralık (Çatlak) Korozyonu

Aralık (çatlak) korozyonu kir, pas, çamur ve atıkların metalik yüzey üzerinde birikmesi veya temas halindeki boşluk ya da aralıklarda oluşan bir lokal korozyon türüdür (Ahmad,

2006). Aralık korozyonu yalnız metal-metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Yüzeyler arasında bulunan aralık, cep veya çatlaklar, içlerinde elektrolitin durgun halde kaldığı bölgeleri oluşturur. Bunun sonucunda ise metal yüzeye oksijen transferi zorlaşır ve bu bölgeler anot olarak, aralığın çevresindeki metal yüzeyleri de katot olarak davranmaya başlar. Aralık korozyonu özellikle deniz suyu ortamında paslanmaz çeliklerin kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Ahmad, 2006). Şekil 3.20’de aralık korozyonunun oluşum mekanizması verilmiştir. Cl⁻ iyonlarının boşluklara nüfuz etmesiyle birlikte korozyon hızında artış başlar ve anot olarak davranan aralık bölgesi çözünür.



Şekil 3.20: Aralık korozyonunun oluşum mekanizması.

Aralık korozyonunda aralık içinde kalan çözültide oksijen bitinceye kadar korozyon devam eder. Aralığın hemen dışında normal hızında devam eden oksijen redüksiyonuna karşılık oksijensiz kalan aralığın iç kısımlarında ise katodik reaksiyon hızı gittikçe azalır. Bunun sonucunda aralık içinde yalnızca metalin yükseltgenmesi ve aralığın dışındaysa oksijen indirgenmesi meydana gelir (Cicek ve Al-Numan, 2011). Örneğin boruların izole flanş ile birbirine bağlandığı noktalarda, flanş ile çelik arasında aralık korozyonu oluşabilir. Aralığın olduğu kısım anot, diğer yüzeyler ise katot olarak davranır. Pasif metallerde tasarımsal olarak pasif filmin bozulması çatlak korozyonuna neden olur (Davis, 2000).

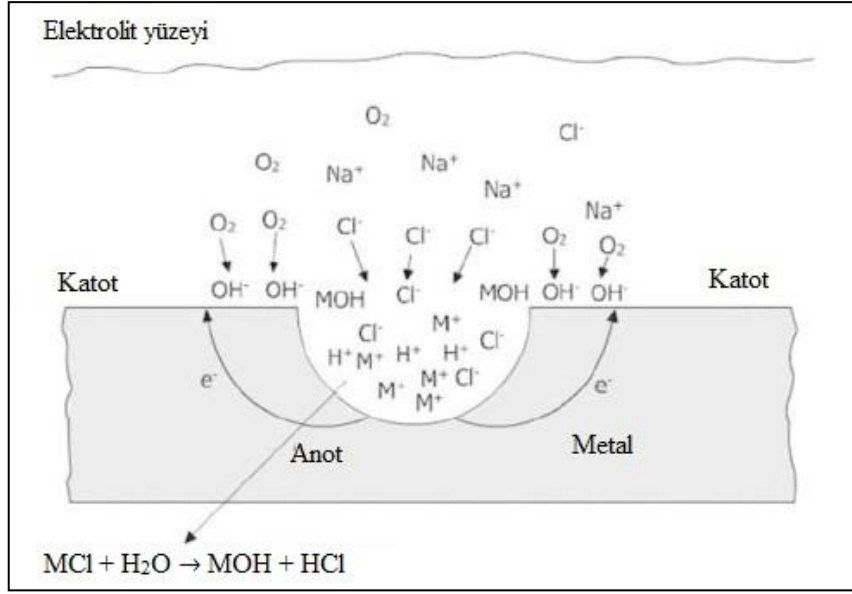
3.9.7 Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu, metalde küçük deliklerin veya çukurların oluşmasına yol açan lokal bir korozyon türüdür. Çukurların çapları genel olarak küçüktür ve iğne ucu

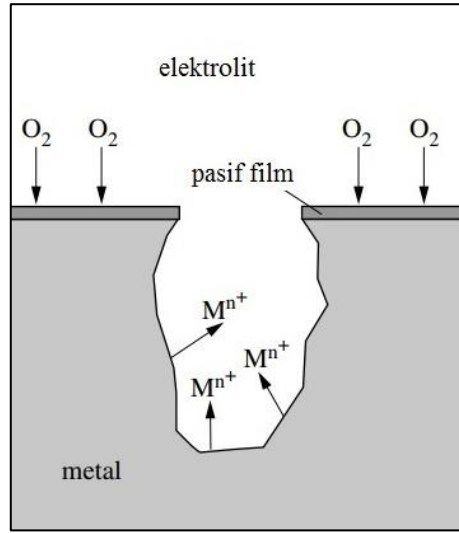
boyutlarındadır. Bu korozyon şekli esas olarak pasif metallerde bulunur. Alüminyum, titanyum, paslanmaz çelikler gibi pasif metal ve alaşımlar, korozyon dirençlerini yüzeylerinde bulunan birkaç nanometre kalınlığındaki ince bir oksit tabakasına borçludur. Bu malzemelerde korozyonun ortaya çıkması pasif tabakanın lokal olarak bozulmasıyla başlar. Örneğin paslanmaz çeliklerde, Cl iyonları ile lokal korozif saldırı başlayabilir. Çukurcuk korozyonu genellikle yüzeyde sadece küçük iğne delikleri gibi görünür. Çukurda kalan malzeme miktarı gizli oyuklardan dolayı genellikle öngörülememektedir. Çukurcuk korozyonu, çoğu zaman gerilim (stres) korozyonu için başlangıç noktası oluşturmaktadır.

Çukurcuk korozyonunda çukur iç bölgesi anot, görece olarak geniş çukur çevresi ise katot olarak davranır. Anot ve katot bölgelerinin birbirinden net bir şekilde ayrılmış olması, çukurcuklardan sürekli olarak malzeme bozunumunun yaşanmasına ve gittikçe ilerleyen çukur içi korozyonundan dolayı metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle genellikle borularda, tanklarda ve akış hızının azaldığı durgun çözeltiler içinde kendini gösteren çukur tipi korozyon tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir (Davis, 2000).

Şekil 3.21-3.22 çukurcuk korozyonunun oluşum mekanizmalarını göstermektedir. Çözeltideki Cl iyonlarının çukur içine hareket etmesi çukur içinde korozyon hızının artmasına neden olur. Çukur iç bölgesindeki anot reaksiyonlarının yanında çukur çevresindeki yüzeylerde de oksijen indirgenmesiyle katodik reaksiyonlar gerçekleşir. Reaksiyonların yavaşlaması belli bir derinliğe ulaşan çukurun oluşan metal hidroksitler ile ağzının kapatılmasına kadar sürer.



Şekil 3.21: Çukurcuk korozyonunun oluşumu (Ahmad, 2006).



Şekil 3.22: Çukurcuk korozyonunda kısmi reaksiyonlar (Landolt, 2007).

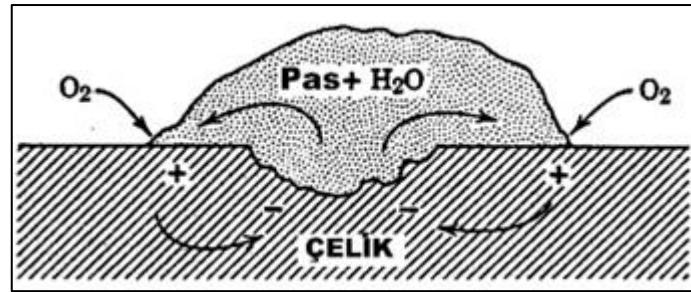
Çukurcuk korozyonu oluşumunda metal cinsi önemli rol oynar. Pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlar genel korozyona karşı oldukça dayanıklı olmalarına karşın çukur korozyonuna karşı dayanımları zayıftır. Özellikle Cl iyonlarının yoğun olduğu deniz suyu gibi elektrolitler içinde bulunan paslanmaz çeliklerde çukur korozyonuna sık rastlanır (Chattopadhyay, 2001). Çukurcuk korozyonu paslanmaz çeliklerin korozyon bozunumlarında en zayıf yanlarından biridir (Chen vd., 2015). Düşük karbonlu çelikler bile çukurcuk korozyonuna paslanmaz çeliklerden daha dayanıklıdır. Ancak yüksek mekanik dayanımları ve pasifleşme özellikleri paslanmaz çelikleri vazgeçilmez kılmaktadır. Çukurcuk korozyonundan korunmak için öncelikle çukurcuk korozyonuna karşı duyarlı

olan metallerin kullanımından kaçınmak gerekmektedir. Çukurcuk hasarlarından korunmak için katodik koruma, inhibitör kullanımı ve kaplamalar tercih edilmektedir.

Çukurcuk korozyonu, saldırgan anyonların, çoğunlukla klorür iyonlarının ve oksijen veya demir iyonları gibi bir oksitleyici bir maddenin varlığını gerektirir. Anot ve katodu oluşturan çukurun etrafını saran pasif yüzey ile büyüyen çukur arasında bir korozyon hücresi oluşur. Anot/katot yüzey oranı küçük olduğunda çukur içindeki çözünme oldukça hızlı olabilir (Landolt, 2007).

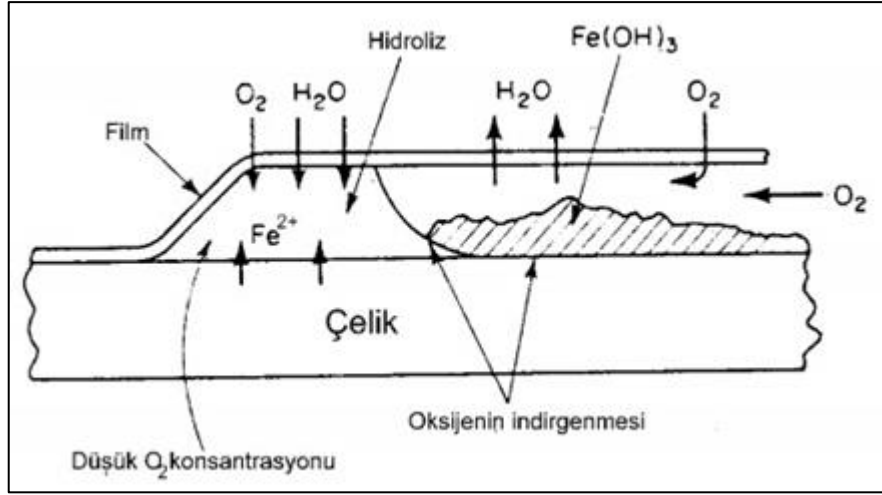
3.9.8 Kabuk Altı (Pullanma) Korozyonu

Korozyon ürünleri veya organik boya katmanı gibi çok ince tabakalar ile metal yüzeyi arasında gerçekleşen korozyona kabuk altı veya pullanma korozyonu denir. Kabuk altı korozyonunda kabuk altı ya çok rutubetlidir ya da yeteri kadar oksijen alamaz. Genel itibariyle bağıl nem oranının % 65-90 arasında olduğu durumlarda gelişim gösterir (Davis, 2000). Yapı itibariyle aralık korozyonuna benzerlik gösterir. Kabuk altı çözünerek anot gibi, kabuk çevresi ise elektron alarak katot gibi davranır (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: Kabuk altı korozyonu.

Örneğin, boyanan yüzeylerde kalkma sonucu oluşan hasarlı bölgeler yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde kabuk altında sıvı hareketinin olmamasından dolayı şiddetli bir kabuk altı korozyonu oluşur. Kabuk altı korozyonunun özel şekli de sayılan “fili form korozyonu” Şekil 3.24’te gösterilmiştir.



Şekil 3.24: Fili form korozyonunun oluşumu.

3.9.9 Seçimli Korozyon

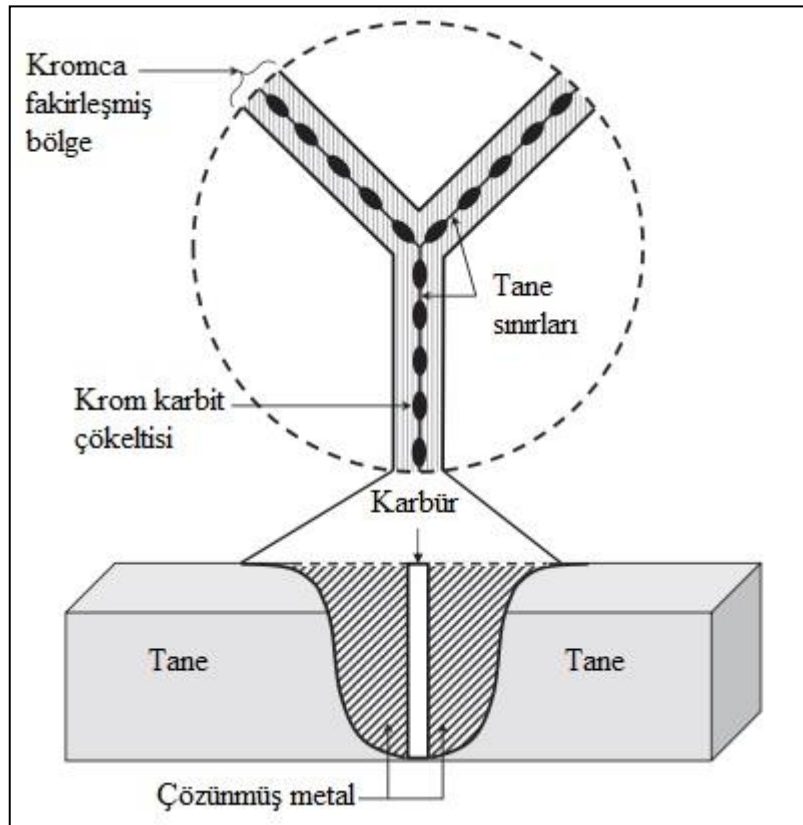
Metal alaşımları birkaç elementin karışımıdır ve bunlardan en az birinin metal olması gerekir. Bu karışım termodinamik heterojenite yaratır, çünkü metal alaşımlarında bulunan elementlerin kimyasal potansiyelleri farklıdır. Bir metal alaşımı, belirli koşullar altında elektrolit ortamına daldırılırsa, alaşımdaki elementlerin farklı elektrot potansiyelleri, elementlerden birinin seçimli olarak korozyona uğramasına neden olabilir. Pek çok alaşım alaşımsızlaştırma işlemine maruz kalır, ancak pirinç ve gri dökme demir en hassas olanlarıdır. Pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması seçimli korozyona iyi bir örnektir. Bu türden seçimli korozyon “dezinsifikasyon” olarak adlandırılır. Bu durumda alaşım gözenekli bir yapıya dönüşerek mukavemet kaybına uğrar (Groyman, 2010).

3.9.10 Taneler Arası Korozyon

Taneler arası korozyon, korozif atağın tercihen metal yapıda bulunan tane sınırları boyunca oldukça dar bir yolda meydana geldiği özel bir lokal korozyon biçimidir. Bu korozyon formunun en yaygın etkisi, malzemenin hızlı bir mekanik parçalanmaya (süneklik kaybı) neden olmasıdır. Genellikle doğru malzeme ve üretim süreci kullanılarak önlenabilir. Isıl işlemler sonucunda metallerin eritilmesi veya katılaşması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon dayanımı düşük bölgeler oluşturur. Örneğin, kaynak işlemi sırasında krom açısından zengin karbürler oluşur ve bu da tane sınırlarında

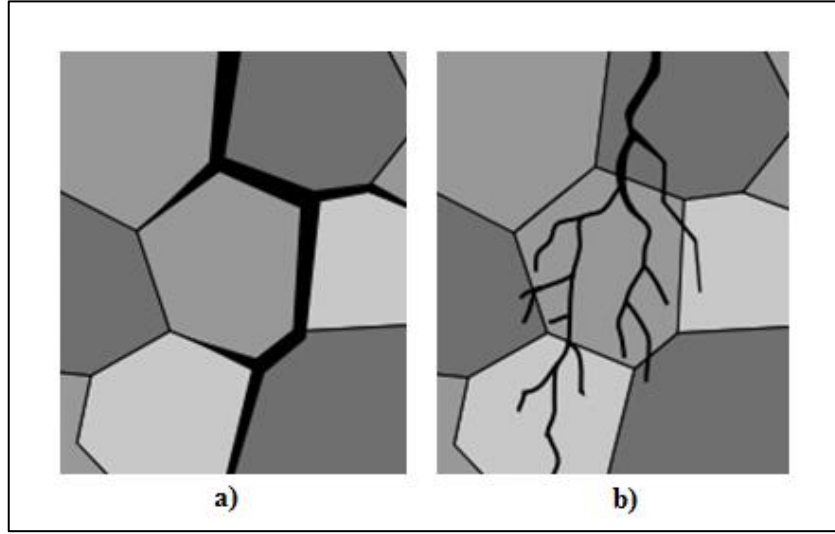
krom tükenmesi ile sonuçlanır. Sonuç olarak, tane sınırları malzemenin geriye kalan kısmından daha düşük bir korozyon direncine sahip olur ki bu da lokal korozyona yol açar (Ahmad, 2006).

Taneler arası korozyonun en sık görülen şekli kaynak çürümesidir. Kaynağın soğuması sırasında krom karbitlerin oluşumu tane sınırlarında krom azalmasına ve dolayısıyla da taneler arası korozyona neden olur (Chattopadhyay, 2001). Şekil 3.25'te AISI 304 paslanmaz çeliğin kaynağı sırasında taneler arasında oluşan krom karbür çökeltisi görülmektedir. Krom karbür çökeltisi kaynak yapılan bölgede sıcaklığın yükselmesiyle ortaya çıkar. Korozyon açısından duyarlı hale gelen bu bölgelerde kaynak malzemesinin kalınlığı, yüksek kaynak sıcaklığı ve süresi de önemli rol oynar. Örneğin, kaynatılan parçanın ince olması sonucunda soğumanın kısa sürede gerçekleşmesi krom karbür bileşiğinin taneler arasında birikmesi için yeterli süreyi vermez. Böylece kaynak çürümesi olarak adlandırılan olay da meydana gelmez (Davis, 2000).



Şekil 3.25: AISI 304 paslanmaz çelikte taneler arasında krom karbür çökeltisi (Popov, 2015).

Taneler arası veya taneler içi gerilimlerin neden olduğu deformasyonlar malzemelerde Şekil 3.26'daki gibi çatlamlara ve ayrılmalara neden olmaktadır.



Şekil 3.26: Gerilim kaynaklı taneler arası korozyon. a) taneler arası, b) taneler içi (Landolt, 2007).

3.9.11 Gerilim (Stres) Korozyonu

Gerilim korozyonu, belirli elektrot potansiyel aralığında sabit (statik) gerilmelere ve belirli çevresel koşullara (agresif türlerin konsantrasyonu ve sıcaklık gibi) maruz kalan metaller ve alaşımlarda çatlaklara neden olarak ortaya çıkan bir korozyon türüdür. Mekanik yüklemeye ve kimyasal saldırının aynı anda gerçekleşmesi sonucunda ise kırılma gerçekleşir. Kalıntı gerilmeleri, kaynak, ısıl işlem veya diğer imalat yöntemlerinin (bükme ve çekme gibi soğuk deformasyon) bir sonucu olarak oluşur ve malzemelerde homojen olmayan deformasyona neden olur. Bu tür gerilimler, gerilim giderici tavlama adı verilen uygun ısıl işlemle giderilmelidir. Gerilim korozyonu için en muhtemel yerler kaynaklı, cıvatalı ve perçinlenmiş bağlantılar, çentikler ve yarıklardır. Genellikle çatlaklar önceden mevcut olan veya korozyona bağlı yüzey özellikleri sonucu ortaya çıkan yüzey süreksizliklerinde veya çukurlarda başlar.

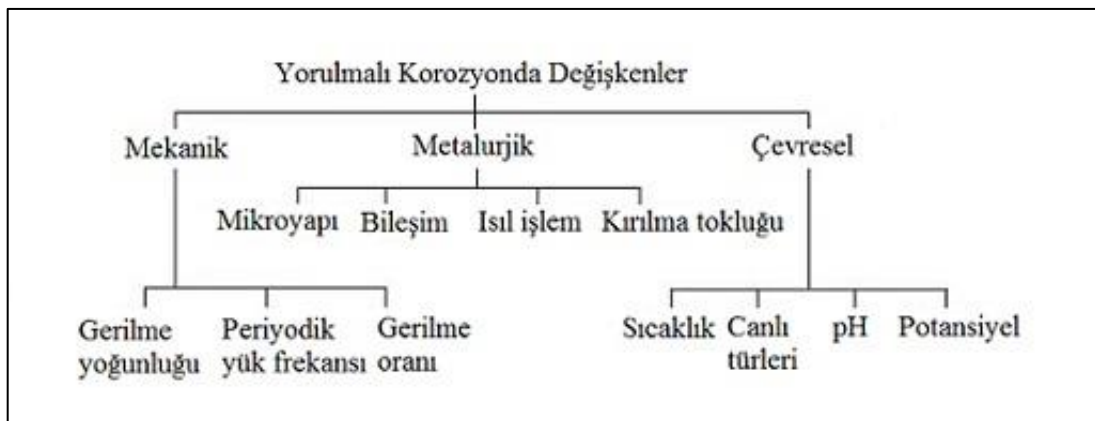
Gerilim korozyonu, metal içerisinde taneler arası veya taneler içi yollar ile ilişkilidir. Taneler arası kırılma, taneli sınırlar boyunca ilerlerken, taneler içi kırılma ise sınır tercih edilmeksizin ilerler. Çatlama genel olarak uygulanan baskıya dik olarak ilerler ve morfolojisi tek bir çatlaktan "nehir deltasına" benzer şekilde dallanmaya kadar değişebilir.

Gerilim korozyonunda metal ve elektrolit türü oldukça önemli rol oynar. Örneğin, bakır ve bakır alaşımlarının amonyaklı ortamda, paslanmaz çeliklerin klorürlü ortamlarda ve karbon çeliklerinin nitrat çözeltileri içinde gerilim korozyonu daha şiddetli olur (Ahmad, 2006).

Hem çukurcuk korozyonu hem de taneler arası korozyon metallerde gerilimi artırıcı bir rol oynayarak zayıflayan bölgelerde çatlama yol açar. Birbiriyle bağlantılı olaylar sonucunda ortaya çıkan gerilim korozyonunun ana nedeni gerilimdir. Gerilim korozyonunun çözümü için ya korozif etkiler yok edilmeli ya da malzeme üzerindeki çekme gerilmesi kaldırılmalıdır. Tam çözüm ise her iki olumsuzluğun da giderilmesidir.

3.9.12 Yorulmalı Korozyon

Tüm metaller ve alaşımlar yorulmaya karşı hassastır. Bu nedenle de bir dayanıklılık ve yorulma ömrüne sahiptirler. Ortam şartları periyodik yüklerle birlikte yorulmayı etkilediğinde ortaya yorulmalı korozyon çıkmaktadır. Yorulmalı korozyonda malzeme yorgunluğu, dalgalı (döngüsel) bir gerilim ve aşındırıcı ortamın birleşik etkisinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Yorulmalı korozyon, mekanik (yükleme), metalürjik ve çevresel faktörlere bağlıdır. Şekil 3.27’de yorulmalı korozyonu etkileyen değişkenler görülmektedir. Yorulan metallerin çatlama karşı duyarlılıkları artar ve korozyon etkisiyle birlikte kolayca çatlarlar (Ahmad, 2006).



Şekil 3.27: Yorulmalı korozyonu etkileyen değişkenler (Ahmad, 2006)

Korozyon olmadan dahi birçok metalin direnci, yorulma etkisiyle normal dayanma değerinin yarısına kadar azalabilir. En büyük düşüş tatlı su, tuzlu su ve hatta nemli hava etkilerinin bileşiminde görülür.

Düşük alaşımlı süper kaliteli çeliklerin çoğu, yorulma korozyonuna karşı yaygın karbon çeliğinden daha az dayanıklıdır. Yorulma korozyonu durumunda mümkünse ortam koşulları düzeltilmeli veya korozyona daha dayanıklı bir malzeme kullanılmalıdır. İnhibitörler ve katodik koruma yöntemi yorulmalı korozyon çözümünde kullanılabilir. Bununla birlikte malzeme üzerindeki gerilmeyi makul bir değere indirmek de oldukça önemlidir. Yorulmalı korozyonun önlenmesinde yüzeyin nikel, krom, çinko ve bakır gibi metaller ile kaplanması da mümkündür.

Yorulmalı korozyon farklı mekanik ve çevresel ortam etkileriyle oluşabilmektedir. Bunun en yaygın örneklerinden birisi de gemi pervane kanatlarının sıklıkla kırılmasıdır. Korozif deniz suyu içinde çalışan pervane kanatlarındaki yük, gemi hızıyla birlikte değişmekte ve yorulmalı korozyona maruz kalmaktadır.

BÖLÜM 4

AŞINMA VE KOROZYON AÇISINDAN YÜZEY MÜHENDİSLİĞİ

4.1 Giriş

Yüzey mühendisliği, malzemelerin yüzey ve yüzeye yakın bölgelerindeki özelliklerinde arzu edilen değişikliklerin yapılmasını içerir. Son yüzyılda fizik ve malzeme bilimlerinde yaşanan gelişmeler yüzeyler üzerinde nano boyutta gözlemler ve çalışmalar yapmaya olanak tanımıştır. Bu sayede malzeme yüzeyinde yapılan iyileştirmelerle birlikte daha uzun ömürlü ve yüksek dayanımlı malzemeler elde edilebilmektedir.

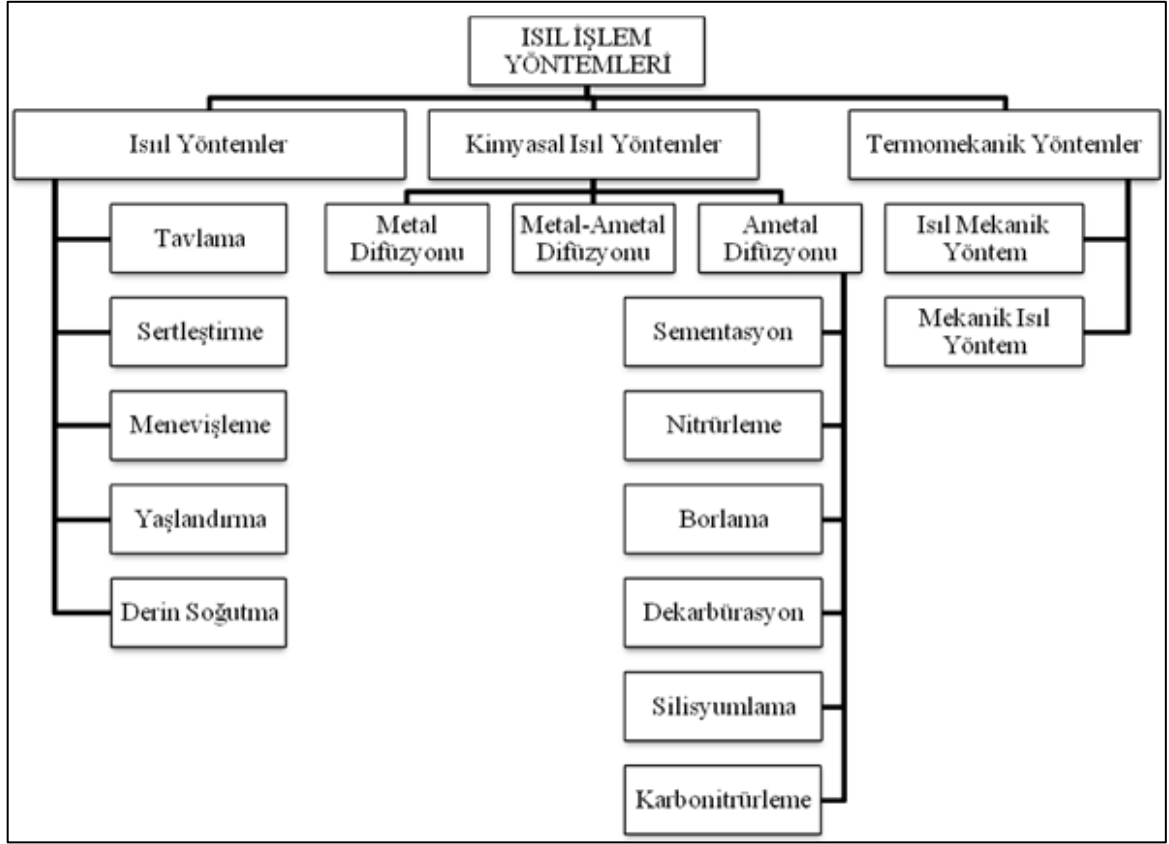
Malzemelerin iç yapısının yanında aşınma ve korozyon gibi doğrudan malzeme yüzeyiyle ilgili konularda da ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu kapsamda yüzey sertleştirme ve kaplama yöntemleri, aşınma ve korozyon dayanımı açısından önemli kazanımların elde edilmesini sağlamıştır. Yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen ön işlemler gerek malzemelerin mekanik özelliklerini, gerekse de kaplama öncesi yüzeyin kaplamaya daha uygun hale getirilmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte metallerin tribokorozyon davranışları temelde malzemenin yüzey durumuna bağlı olduğundan hem aşınma hem de korozyon çalışmaları için yüzey mühendisliği oldukça önemlidir. Yüzey üzerinde aşınma ve korozyon dayanımını artırmaya yönelik değişikliklerin yapılabileceği birçok yöntem söz konusudur. Bu yöntemlerin en önemlilerinden birisi de ısıtma yöntemleridir.

4.2 Isıl İşlemler ve Plazma Nitrüleme

Metal malzemelerin katı halde sıcaklık değişimleriyle bir ya da birbirlerine bağlı birkaç işlemle istenilen amaca uygun olarak özelliklerini değiştirme işlemine ısıtma işlemi denmektedir. Teknolojik gelişmelerle birlikte birçok farklı ısıtma işlemi ortaya çıkmıştır. Isıtma yöntemlerinin sınıflandırılması Şekil 4.1’de verilmiştir.

Metal malzemelere kaplama öncesi üstün özellikler kazandırılmasına yönelik en çok tercih edilen yöntemlerden biri kimyasal ısıtma yöntemleridir. Kimyasal ısıtma yöntemlerinden özellikle

karbürleme ve nitrürleme malzemenin yüzey özelliklerinde kimyasal değişimlere neden olarak kaplama kalitesini olumlu yönde etkilemeleri nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 4.1: Isıl işlem yöntemleri.

4.2.1 Nitrürleme

Termokimyasal olarak yüzey katmanının değiştirilerek sertleştirilmesi olarak tanımlayabileceğimiz nitrürleme en eski ısıl yöntemlerden biridir. Çelik malzemelerin yüzeyine nüfuz eden azot, sert ve kararlı nitrür bileşikleri oluşturur. Nitrürleme işlemi ile çelik malzemelere yüzey sertliği, pullanma, yorulma, korozyon ve aşınma dayanımı sağlanabilmektedir. Ayrıca nitrürleme ile çelik malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki sertlik kaybı da engellenebilmektedir.

Kaplama ile altlık malzeme ilişkisinde sertlik değerlerinin uyumu oldukça önemlidir. Altlık malzemedan beklenen, aşırı yük koşullarında plastik deformasyona uğramadan kaplamaya destek verecek sertlikte olmasıdır. Nitrürleme, altlık malzemelerin

üzerlerindeki kaplamaların hasara uğramadan hizmet etmelerini sağlayacak sertlik değerlerine ulaşılmasında kullanılan önemli bir yöntemdir.

Nitrürleme işleminde soğutmanın zamana yayılması metal parçaların çarpılmasını engellemekte ve kaplamalar için uygun yüzey şartlarının muhafaza edilmesini sağlamaktadır. Nitrürleme, işlem sıcaklığında nitrür bileşikleri oluşturabilen metallere uygulanabilmektedir. Bu nedenle bileşiminde alüminyum, krom, vanadyum, volfram ve molibden elementleri bulunan alaşımlar nitrürleme işlemi için uygundur. Bununla birlikte nitrürleme işlemi bu alaşımların tercih edildiği periyodik yükler altında çalışan dişli, shaft, krank mili, kalıp ve kalıp takımları gibi makine parçalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Nitrürlemenin uygulama şartlarına bağlı olarak farklı türleri bulunmaktadır. Bunlar: Gaz nitrürleme, banyo nitrürleme ve plazma nitrürlemedir. Geleneksel nitrürleme işlemi çeliklerin 500-540 °C ısıtıldığı ortama amonyak gazının verilmesiyle gerçekleştirilir.

4.2.2 Plazma Nitrürleme

Plazma nitrürleme, azot ya da amonyak gazının metal yüzeyine ve yüzeye çok yakın bölgelere azot difüzyonunun termokimyasal reaksiyonlarla gerçekleştirilmesidir. Nitrit bileşiklerinin oluşumu için gereken aktivasyon enerjisi, fırın çeperi ile işlemin gerçekleştirildiği malzeme arasında üretilen yüksek voltaj tarafından sağlanır. Nitrür tabakası, azot verilecek parçaya doğru hızlandırılmış iyonların parça yüzeyini bombardımanın bir sonucu olarak oluşur.

Nitrürleme işlemi sonrasında yüzeyde beyaz bir nitrür tabakası oluşmaktadır. Beyaz tabaka kalınlığı, ortama verilen azot gazı miktarı ve işlem süresiyle artmaktadır. Eğer nitrürlemeden sonra kaplama yapılacaksa beyaz nitrür tabakasındaki $Fe_{2-3}N$ yapısının kaplama elementlerinin altlık malzemeye difüzyonunu sağlamak için yüzeyden temizlenmesi gerekmektedir. Beyaz nitrür tabakasının olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için çeşitli işlemler gerçekleştirilmektedir. Bunlar zımparalama, saçılma, parlatma, gaz karışımındaki azot miktarının azaltılmasıdır. Plazma nitrürlemeyle sertleştirilen yüzeyler FBB kaplama yöntemiyle kolaylıkla kaplanabilmektedir. İşlemlerin aynı sıcaklık (400-600 °C) aralığında gerçekleştirilmesi, yüzeye aşınmaya dirençli kaplamaların kolaylıkla uygulanabilmesini sağlamaktadır (Çelik vd., 2002).

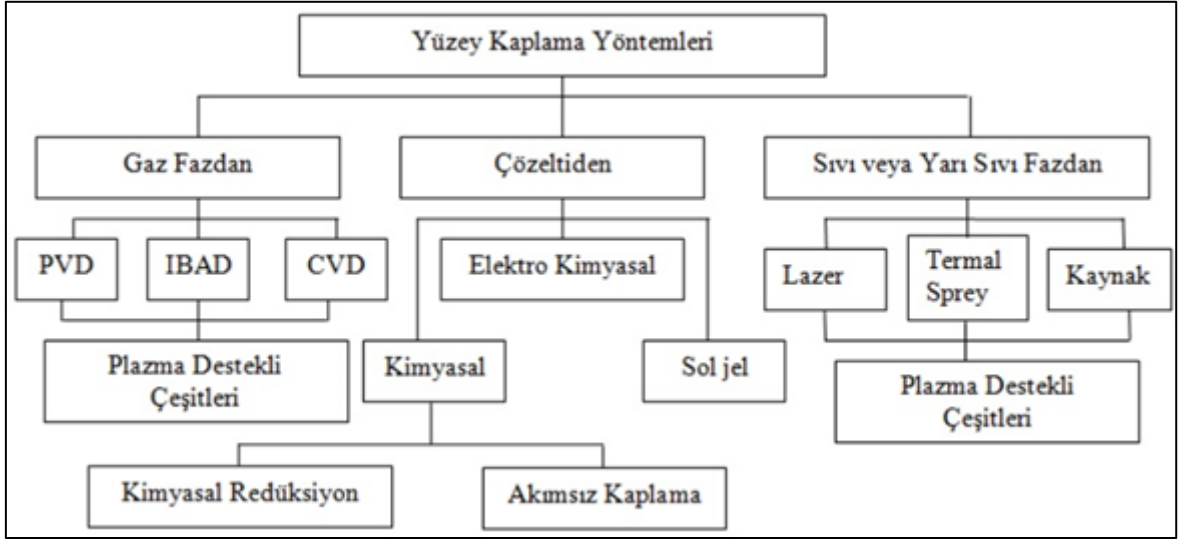
4.3 Kaplama Yöntemleri ve Seramik İnce Film Kaplamalar

Günümüzde tek bir malzemedan karşılanamayan özelliklerin farklı etkilerle elde edildiği yeni malzemelere ya da yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amacı gerçekleştirebilmek için başvurulan yöntemlerden birisi de kaplama teknolojisidir. Kaplama teknolojisindeki çalışmalar 1838'de ilk ince filmin elektroliz yöntemi ile elde edilmesinden vakum cihazlarının gelişimine kadar ki süreçte laboratuvar ölçeğinde kalmıştır. Vakum cihazlarının gelişimiyle birlikte ince filmlerin farklı mekanik, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Kaplamaların temelde iki amacı vardır. Bunlardan ilki malzeme yüzeyinin tribolojik özelliklerini iyileştirmek, ikincisi ise korozyon dayanımlarını artırmaktır. Kaplama işleminin başarısı, kaplama ile altlık malzemenin arasındaki yapışmaya bağlıdır. Bu nedenle kaplama öncesi yüzeyin uygun niteliklere getirilmesi önem arz etmektedir. Kaplama yöntemleri, malzemelerin yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmeye olanak sağlamaktadır. Kaplamalar, kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre, gaz, çözelti, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar olarak sınıflandırılır. Bu yöntemlerde kendi aralarında çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır. Kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre kaplamaların sınıflandırılması Şekil 4.2'de verilmiştir.

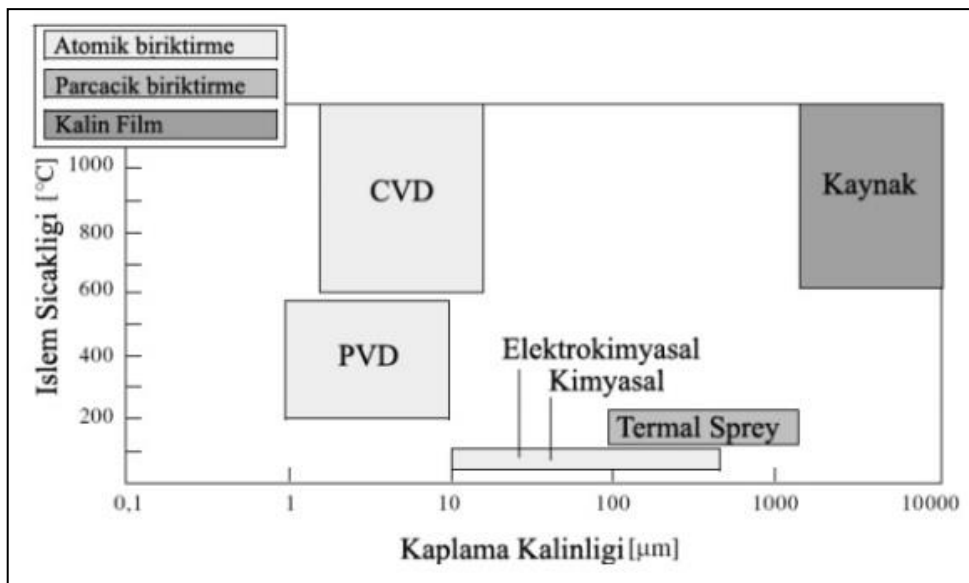
Yüzeğe uygulanan kaplamalar film kalınlığına göre ince film kaplamalar ve kalın kaplamalar olarak ikiye ayrılmaktadır. İnce film kaplamaların kalınlıkları 1-10 µm arasında değişmektedir. Bu kaplamaların birikmesi atomsal düzeyde gerçekleşmektedir. Kalın film kaplamalarda ise birikme büyük kütlelerin transferi ile gerçekleşmektedir (Bhushan, 2001). Yüzeğe kaplama yöntemlerinde ince film ile kalın filmler arasındaki sınır genellikle 1 µm olarak kabul edilmektedir (Shah vd., 2010). Buhar fazında yapılan kaplama teknikleri, altlık malzemesine veya kaplamaya herhangi bir sınırlama getirilmeden yüksek kalitede kaplamalar elde etmeyi sağlamaktadır. Buhar fazında yapılan kaplama teknikleri, kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition - PVD) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012). Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB-PVD) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB-CVD) kaplama işlemlerinde buharın kinetik enerjisinden yararlanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Gaz fazından yapılan FBB ve KBB teknikleri güncel uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte FBB yönteminin diğer

yöntemlere göre düşük işlem sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi ve kaplama aralığının genişliği kullanım alanlarını artırmaktadır.



Şekil 4.2: Kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması (Balalı, 2014).

Çeşitli kaplama yöntemleri için en önemli iki parametre, kaplama işleminin yapıldığı sıcaklık ve kaplama sonrası elde edilebilecek kaplama kalınlık aralığıdır (Balalı, 2014). Bu iki parametre kaplamaların kullanım alanlarını belirleyen en önemli parametrelerdir. Çeşitli kaplama teknikleri için işlem sıcaklıkları ve elde edilebilecek kaplama kalınlıkları Şekil 4.3'te ayrıntılı olarak verilmektedir.



Şekil 4.3: Kaplama yöntemlerine göre kaplama kalınlıkları (Bhushan, 2001).

KBB (CVD) işleminde, sıcak taban malzemesi yüzeyinde atomistik olarak kaplama oluşturabilmek için, termal olarak ayrışabilen veya diğer gaz ya da buharlarla kimyasal olarak reaksiyona girebilen bir kaplama malzemesi bileşeni kullanılmaktadır. Genellikle kimyasal reaksiyonlar, 150-2200 °C sıcaklık aralığında ve yaklaşık olarak 0,5 torr'dan atmosfer basıncına kadar değişebilen bir basınç aralığında meydana gelmektedir. KBB kaplamalar nispeten iyi yapışma özelliği göstermektedir. İşlem sırasında taban malzemesi sıcaklıklarının yüksek (1000-1200 °C) olması, bu tekniğin uygulamalarını yüksek sıcaklıklara dayanabilen taban malzemeleri ile sınırlandırmaktadır. Ayrıca bu yüksek sıcaklıklar, taban (altlık) malzemenin özelliklerinde ve yapısında değişimlere sebep olabilmektedir. Oysaki FBB işleminde, taban malzemesi daha düşük sıcaklıklara (200-600 °C) maruz kalmaktadır (Balalı, 2014).

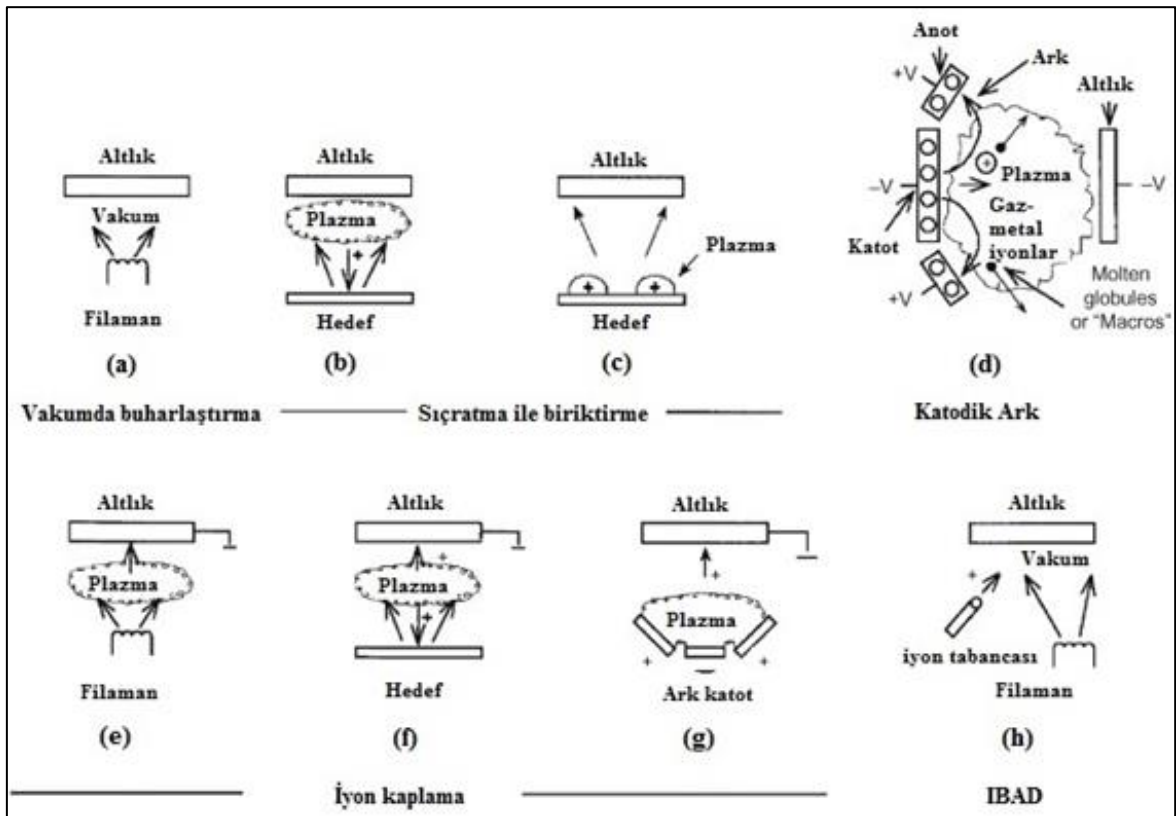
4.3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Kaplama malzemesinin katı ya da sıvı bir kaynaktan atom ya da molekül halinde buharlaştırılarak atomik düzeyde bir başka malzeme yüzeyine biriktirilmesi işlemine Fiziksel Buhar Biriktirmeli (FBB) kaplama denmektedir. Bu atom ya da moleküller vakum (10^{-5} - 10^{-9} torr) ya da düşük basınçlı gaz (veya plazma) ortamında buhar aracılığıyla kaplanacak malzemenin üzerine biriktirilmektedir (Chattopadhyay, 2001; Mattox, 2010). Buharlaştırma işleminde kaplama için buharlaştırılacak malzeme rezistans, radyasyon, eddy akımları, elektron ışını/demeti, lazer ışını veya ark boşalması gibi yöntemlerle ısıtılmaktadır (Shah vd., 2010). FBB kaplamalar birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar bir aralıkta yapılabilir. Tipik FBB biriktirme oranı saniyede 10-100 Å'dur. FBB kaplamaların düşük sıcaklıklarda (50-500 °C) yapılabilmesi altlık malzemenin mekanik özellikleri ve mikro yapısı etkilenmeden kaplama yapma olanağı sağlamaktadır.

FBB kaplamaların ilk uygulamaları yüksek hız takım çelikleri (HSS) üzerinde olmuştur. FBB yöntemiyle, vakumdaki çalışma sıcaklıklarında kararlı olan hemen hemen her malzemeden (metaller, seramikler, plastikler ve kağıt gibi) üretilmiş taban malzemeleri kolaylıkla kaplanabilmektedir. FBB tekniği, kayma veya dönme hareketi yapan ve yüksek aşınma direnci gerektiren tribolojik uygulamalarda; yarı iletkenlik, süper iletkenlik gerektiren elektrik-elektronik uygulamalarda; yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan cam, kamera lensleri gibi optik uygulamalarda; korozyona dayanım istenen gaz türbin motorları, denizcilik ekipmanları gibi kimyasal uygulamalarda; oyuncak, otomobil, beyaz eşya, saat

gibi dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır (Freund ve Suresh, 2004; Mattox, 2010)

Temel FBB süreçleri genel olarak püskürtme ve buharlaşma şeklinde gerçekleştirilir (Freund ve Suresh, 2004). Bununla birlikte FBB kaplamanın ana kategorileri ise vakumda buharlaştırma (biriktirme), sıçratma (püskürtme) ile biriktirme, ark buhar biriktirme, iyon kaplama ve iyon demeti destekli kaplamadır. Şekil 4.4'te FBB kaplama yöntemlerinin alt dalları olan a) vakumda buharlaştırma, b) ve c) plazma ortamında sıçratma ile biriktirme, d) vakum ortamında sıçratma ile biriktirme (katodik ark biriktirme), e) plazma ortamında termal buharlaştırma kaynağıyla iyon kaplama, f) sıçratma kaynağıyla iyon kaplama, g) ark buharlaştırma kaynağıyla iyon kaplama ve h) iyon demeti destekli biriktirme-IBAD (termal buharlaştırma kaynaklı ve iyon bombardımanlı) yöntemleri şematize edilmiştir. İyon kaplamanın bir hibrit yöntem olduğunu belirtmek de fayda vardır (Shah vd., 2010).



Şekil 4.4: Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Mattox, 2010).

Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerindeki gaz fazı ortamda bir reaktif gaz ile reaksiyona sokulursa reaktif buharlaştırma veya reaktif sıçratma olarak tanımlanan yöntemler elde edilir. Oluşan gaz atomları, altlık malzemeye uygulanan (-2)-(-5) kV'luk yüksek negatif

potansiyelle birlikte şerare etkisine maruz kalarak iyonize olurlar. Bu işlemlerde genellikle vakum odasında basıncı 5-200 mtorr olan argon gazı kullanılır. İyonize olan gaz atomlarının altlık malzeme üzerine biriktirilmesine iyon kaplama adı verilir. Yüksek enerjili gaz iyonlarının, yüzeyi sürekli olarak bombardımana tutması yüzeyin temizlenmesi ve kaplamanın yüzeye daha iyi tutunması açısından oldukça faydalıdır (Mattox, 2010; Shah vd., 2010).

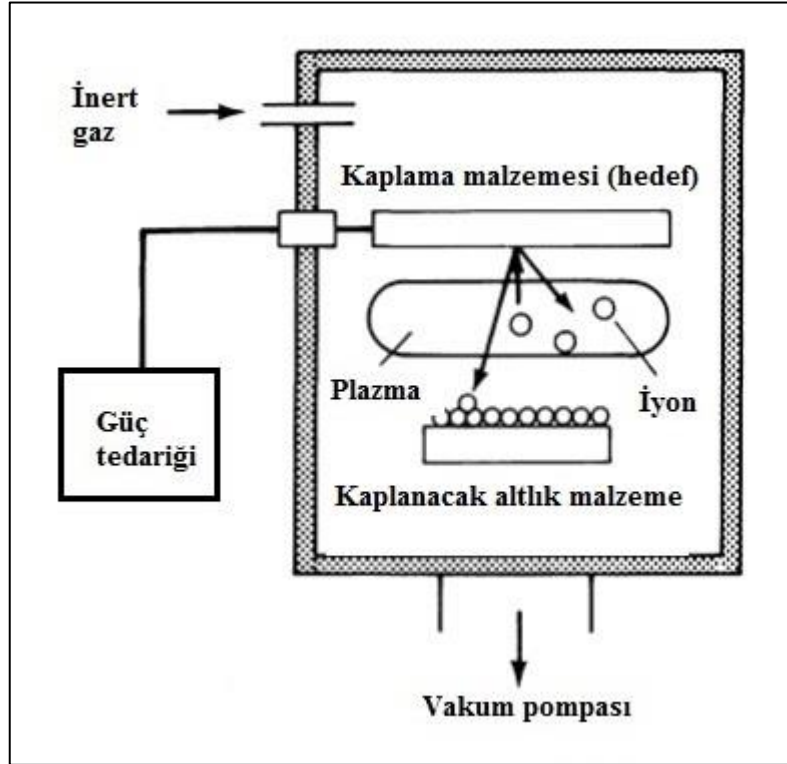
FBB kaplamalarda film oluşumu sırasında meydana gelebilecek kusurlar kaplama kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. FBB kaplamalardaki kusur oranı, kaplama süresi, kaplama zamanı, kaplama tekniği, kaplama parametreleri, kaplanacak malzemenin vakum odasındaki pozisyonu ve rotasyon moduna bağlıdır (Panjan vd., 2009). Kaplama kalınlığı bu parametreler içerisinde en önemlisidir. Kaplamanın taban malzemesine yapışma yeteneği kaplama kalınlığıyla azalmakta ve kohezif bozulma artmaktadır. Kaplama birikimi kaynaktan hedefe olan mesafe, altlık malzeme yüzeyine çarpma açısı, altlık malzeme sıcaklığı ve taban basıncının bir fonksiyonudur (Freund ve Suresh, 2004). FBB tekniğinin üretim parametrelerinde yapılacak değişiklikler, fiziksel özelliklerde değişimlere neden olmaktadır. Bu üretim parametreleri, bias voltajı, katot akımı, çalışma basıncı, kaplama sıcaklığı ve kaplama süresi olarak sıralanabilir. Sertlik, film oluşumu, yapışma ve kalıcı gerilmeler gibi özellikler bu parametrelerden etkilenmektedir (Mattox, 2010).

FBB yöntemleriyle ilgili olarak detaylı bilgi için farklı yazarlar tarafından hazırlanan literatür taramaları da incelenebilir (Mubarak vd., 2005; Sönmezoğlu vd., 2012; Prabu vd., 2013).

4.3.1.1 Sıçratma ile FBB

Sıçratma yönteminde hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonları hedef malzeme yüzeyine genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile bombardıman edilir. İşlem, hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların yüzeyden sıçratılması ve bu atomların buhar fazına geçirilerek altlık malzeme üzerine biriktirilmesi şeklinde gerçekleşir (Anderson vd., 1992). Sıçratma yönteminde enerjik partiküller tarafından kaplama malzemesi yüzeyi bombardıman edilerek yüzeyden çıkartılan atomlar veya moleküller momentum değişimine bağlı olarak kaplanacak malzeme yüzeyine doğru

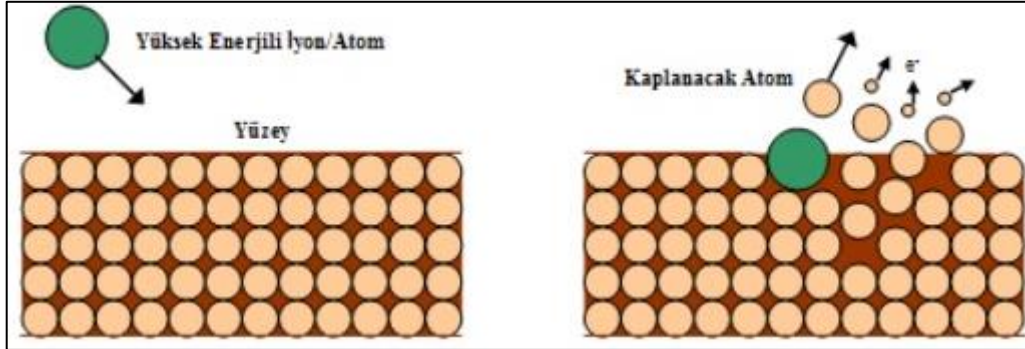
fırlatılmaktadır. Şekil 4.5'te yer alan sıçratma yönteminde kullanılan inert gaz iyonları, hedef malzeme yüzeyine çarpar ve sahip oldukları enerjiyi malzemeye vererek malzeme yüzeyinden atomları sıçratır (Sönmezoğlu vd., 2012). Kopartılan atomlar plazma ortamında buhar fazına geçerek altlık malzeme yüzeyinde birikir. Plazma oluşumunu başlatabilmek için diğer malzemeler ile reaksiyona girmeyecek inert gazlar kullanılmalıdır. Bunun için en yaygın kullanılan gaz argondur. Argon gazı iyon halinde bulunan inert bir gazdır (Freund ve Suresh, 2004). Sıçratma yöntemiyle yüzey temizleme, yüzey aşındırma, ince film biriktirme ve yüzey incelemeleri yaygın olarak yapılmaktadır. Sıçratma tekniğinde biriktirme hızı ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması ve altlık malzeme sıcaklığının yükselmesi sistemin dezavantajlarıdır (Sönmezoğlu vd., 2012).



Şekil 4.5: Sıçratma mekanizması (Anderson vd., 1992).

Sıçratma yönteminin mikro elektronik, manyetik ve optik diskler gibi manyetizmanın önemli olduğu endüstriyel alanlarda kullanılması bu yöntemdeki teknolojik gelişmelerin de manyetik alanda gerçekleşmesine yol açmıştır. Yöntemin en önemli avantajı farklı buhar basınçları ve hızlarına sahip alaşımların bileşimlerini değiştirmeden başarıyla uygulanabilmesidir. Buna ilave olarak sıçratma yönteminde film yapısına makro parçacıkların girme ihtimali oldukça azdır. Sıçratma ile yüzey temizliğinin yapılması elde edilen kaplamaların taban malzemeye yapışma kabiliyetini de artırmaktadır (Sönmezoğlu

vd., 2012). Şekil 4.6’da ise sıçratılan iyonların bazılarının kaplanacak taban metal yüzeyine girerek orada birikimi ve film oluşumu görülmektedir.



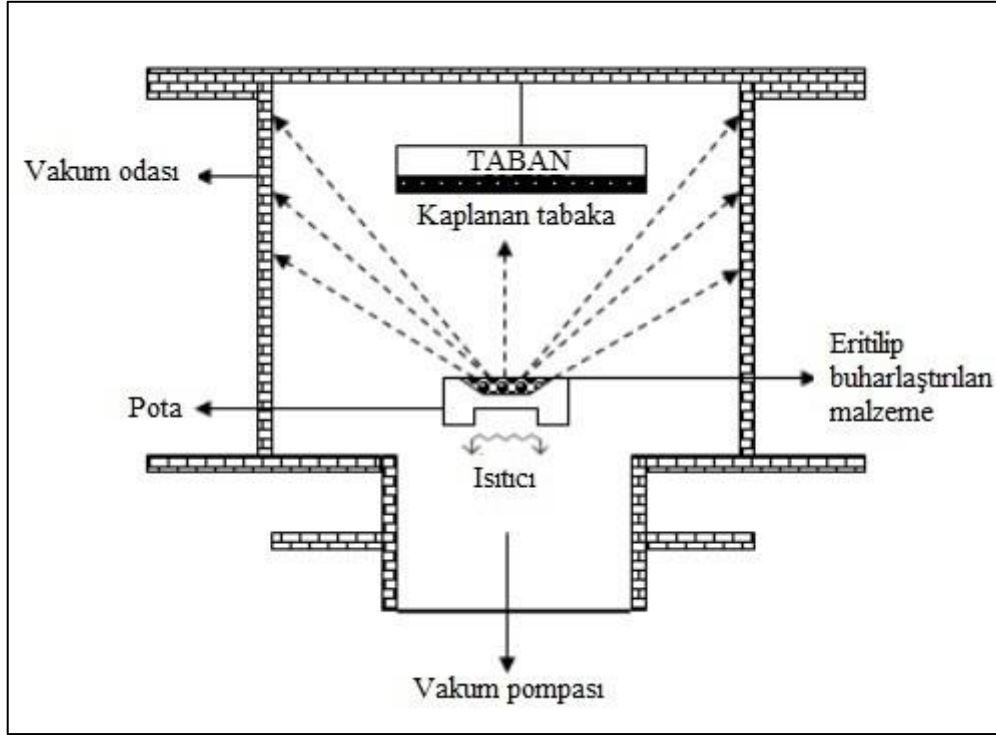
Şekil 4.6: Sıçratma mekanizması (Sönmezoğlu vd., 2012).

Yöntemin dezavantajları olarak limitli kaplama kalınlığı ve yüksek maliyet sayılabilir. Çünkü sıçratma yöntemindeki elektrik tüketimi, buharlaştırmaya nazaran çok daha fazladır (Sönmezoğlu vd., 2012). Sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalarda iyon kaynağı olarak, iyon tabancası ve plazma kullanılmaktadır. Sıçratma ile biriktirilmiş filmler genellikle, buharlaşma ile biriktirilen filmlerden daha yüksek yoğunlukta safsızlık atomları içerirler ve püskürtme gazı tarafından kirlenmeye eğilimlidirler. Bununla birlikte sıçratma yöntemlerinde buharlaştırma yöntemlerine göre daha homojen bir film kalınlığı elde edilebilir. Çeşitli pratik uygulamalarda ince filmlerin biriktirilmesi için birçok farklı püskürtme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler, DC püskürtme (katodik veya diyot püskürtme), radyo frekansı (tipik olarak 5-30 MHz menzilli), manyetik püskürtme ve bias sıçratmadır (Freund ve Suresh, 2004).

4.3.1.2 Buharlaştırma ile FBB

Buharlaştırma ile kaplama yaygın olarak kullanılan vakum biriktirme yöntemlerinden biridir. Şekil 4.7’de şematize edilen yöntemde film katmanını oluşturacak malzeme buharlaşması için gerekli sıcaklığa kadar ısıtılır. Böylece kaplama malzemesinin kendisinden daha soğuk kaplanacak malzemenin yüzeyine vakum etkisinde yoğunlaşarak yapışması sağlanır. Buharlaştırma işlemlerinde, buharlar çeşitli yöntemlerle ısıtılan bir kaynaktan bulunan malzemelerden üretilir. İşlem, kaplama malzemesini buharlaştırmak için bir buharlaştırma kaynağı kullanır ve altlık malzemeler buharlaştırma kaynağına bakacak

şekilde uygun bir mesafede konumlandırılır. Direnç, indüksiyon, ark, elektron ışını veya lazerler buharlaşma için muhtemel ısı kaynaklarıdır.



Şekil 4.7: Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (Sönmezoğlu vd., 2012).

Altlık malzeme, bir doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) güç kaynağı kullanılarak istenen potansiyele kadar ısıtılabilir ve/veya yönlendirilebilir. Buharlaştırma $1,3 \times 10^{-3}$ ile $1,3 \times 10^{-8}$ Pa (10^{-5} - 10^{-10} torr) basınç aralığında vakum içinde gerçekleştirilir. Bu basınç aralığında, ortalama serbest yol, kaynaktan yüzeye uzaklığa göre çok büyüktür (5 ile 10^5 m). Bazı durumlarda ortalama serbest yolun azaltılması için odaya 0,7 ile 30 Pa (5 ile 200 mtorr) basınçta argon gibi uygun bir gaz sokulur, böylece buhar türlerinin kaynağından altlığa taşınması sırasında çok sayıda çarpışmaya maruz kalması sağlanarak altlık malzeme üzerinde makul ölçüde kaplama kalınlıkları elde edilir (Anderson vd., 1992).

Buharlaştırma ile yapılan FBB kaplamalarda reaktif gaz kullanılabilir. Bu durumda tekniğin adı reaktif buharlaştırma adını alır. Reaktif gaz ile kaplanacak malzeme arasındaki reaksiyon malzeme yüzeyinde gerçekleşir. Reaktif buharlaştırmada plazma oluşumu parçaya yakın bölgeye konulan bir elektrotla sağlanır. Böylece reaktif gaz ile kaplanacak malzeme atomları arasındaki reaksiyon altlık malzeme yüzeyine ulaşmadan gerçekleşir. Kaplanacak parçaya da negatif potansiyel (Bias) uygulanırsa, yöntem reaktif iyon kaplama

olarak adlandırılır. Negatif potansiyel uygulanması plazmadaki pozitif yüklü iyonların yüzeye doğru hareketlerini hızlandırmaktadır (Balalı, 2014).

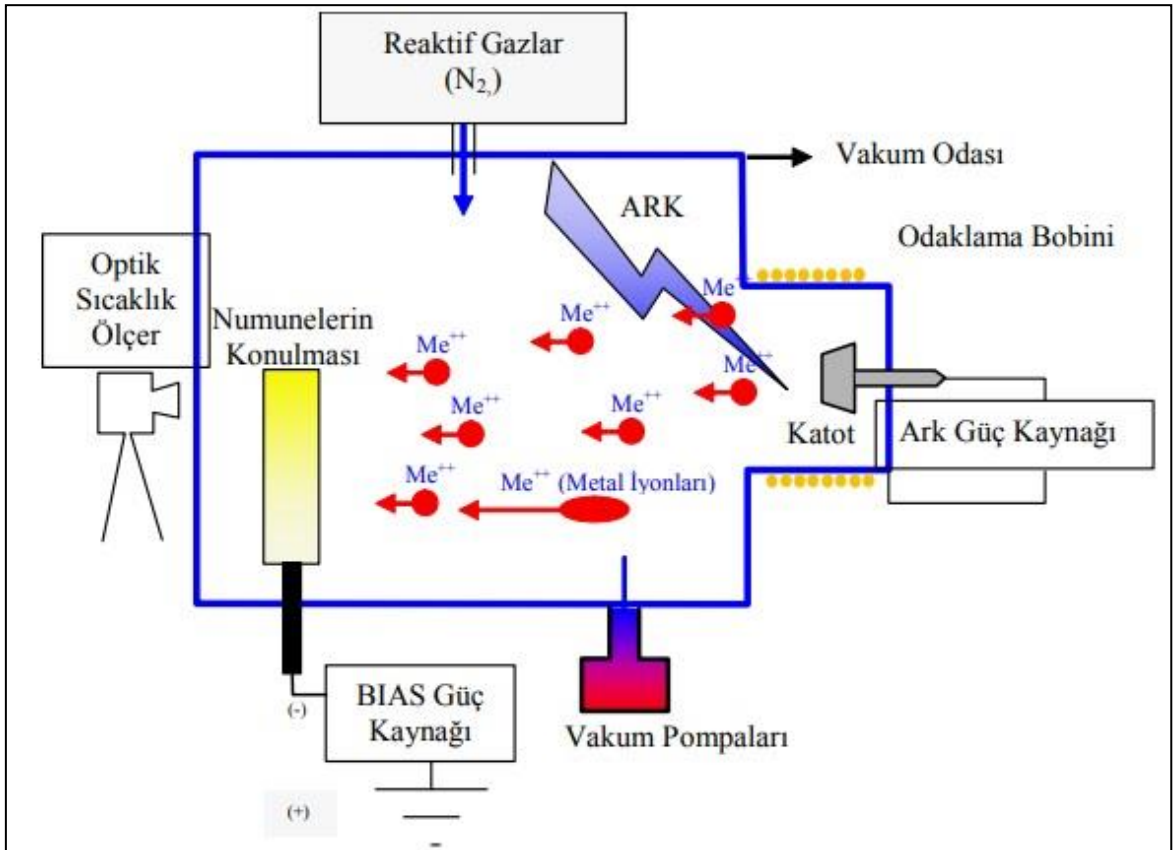
FBB yöntemleriyle biriktirilen filmler tek bir tabaka halinde oluşarak, kalınlaşmaya ve büyümeye başlamazlar. İlk olarak taban malzemesi yüzeyinde üç boyutlu çekirdekler oluşur, sonra bu çekirdekler yanal olarak ve kalınlık yönünde büyümeye başlarlar. Son olarak ise temas haline gelen çekirdekler birbirleriyle kaynaşarak sürekli bir film oluştururlar. Buharlaştırma işleminde, genel itibariyle kaplama kalınlıkları 0,1-10 µm arasında değişir. Kaynak malzemeleri normal olarak toz, tel veya çubuk şeklinde olur (Freund ve Suresh, 2004). Buharlaştırma yönteminde buhar türlerinin kinetik enerjilerinin düşüklüğü genellikle kaplama yapışmasının tam olarak gerçekleşmemesine neden olur. Ancak, diğer vakum biriktirme işlemleriyle karşılaştırıldığında buharlaştırmanın başlıca avantajı, daha basit, ucuz ve yüksek biriktirme hızlarına sahip olmasıdır. Tekniğin basit oluşu, düşük maliyeti ve yüksek biriktirme hızı, bu tekniği birçok uygulama için ilgi çekici hale getirmiştir (Balalı, 2014). Buharlaştırma tekniği kullanılarak elde edilen FBB kaplamalar rezistans, indüksiyon, ark, elektron bombardımanı ve lazer ile buharlaştırma olarak sınıflandırılmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012). Al, Cu, Co, Cr veya Ni gibi metal alaşımları, genellikle doğrudan ısıtılmış bir kaynaktan buharlaştırılabilir (Freund ve Suresh, 2004).

4.3.1.2.1 Katodik Ark FBB Yöntemi

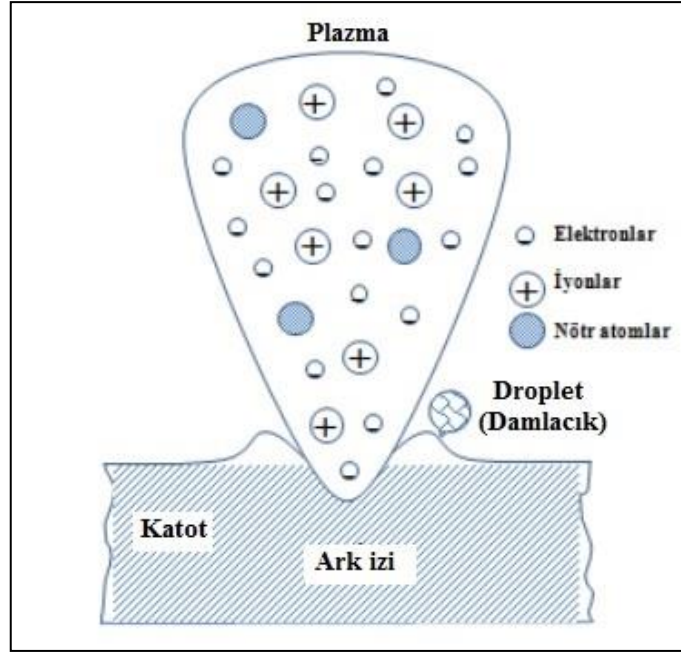
Ark kavramı, iyonize gaz veya buharın minimum potansiyel veya uyarma potansiyeli sırasına göre katotta voltaj düşüşü olan bir gaz veya buharda bir deşarj olarak tanımlanmaktadır (Martin, 2009). Arkın uygulanması anodik ve katodik olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Ark buhar biriktirmede katodik ya da anodik elektrotu buharlaştırıp altlık malzeme üzerinde biriktirmek için yüksek akım, düşük gerilim kullanılır. Buharlaştırılan malzeme oldukça iyonize haldedir ve genellikle altlık malzeme de iyonların yüzeye ivmelendirilmesi için bir ön gerilime sahiptir. Ark buhar biriktirme yöntemiyle ince sert veya dekoratif kaplamalar yapılabilir (Mattox, 2010).

Katodik ark FBB tekniği, diğer tekniklere göre daha yeni olmakla birlikte kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır. Bu yöntemde hedef malzeme ark ile buharlaştırılarak iyonize edilmektedir. Katodik ark buharlaştırma tekniğinde buharlaştırılacak malzeme vakum

odasında katot, kaplanacak altlık malzeme ise anot olarak konumlandırılır. Düşük gerilim (10-40 V) ve yüksek akım ile (30-300 A) birlikte katot üzerinde ark oluşumu sağlanır. İşlem sonucunda ark (katot) izinde yaklaşık 2500 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara erişilir. Bunun sonucunda ise arkın meydana geldiği katot yüzeyinde ergime ve buharlaşma gerçekleşir. Diğer buharlaştırma tekniklerinden farklı olarak kaplama işleminden sonra ısı işleme ihtiyaç duymaması ark tekniğinin en önemli avantajıdır. Bu avantaj ark tekniğinin teknolojik uygulamalarda kullanımını kolaylaştırmaktadır. Ark tekniğinde, altlık malzemeye sırasıyla düşük ve yüksek bias voltajları uygulandığında yüzeyin yapısı değişir. Katodik ark ile FBB yöntemi, yüksek iyonizasyon miktarı, kaplama bileşiminin istenilen biçimde yapılabilmesi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması ve düşük altlık (taban) malzeme sıcaklıklarında dahi iyi yapışma sağlaması gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012). Şekil 4.8’de katodik ark FBB yöntemi, Şekil 4.9’da ise ark oluşum mekanizması şematize edilmiştir.



Şekil 4.8: Katodik ark FBB yöntemi (Gündüz vd., 2005).



Şekil 4.9: Ark oluşum mekanizması (Sönmezoğlu vd., 2012).

Film içeriğinde makro partiküllerin oluşması katodik ark ile FBB yönteminin en önemli dezavantajıdır. Katot üzerinde arkin olduğu ark izi noktalarında aşırı ısınmadan dolayı "damlacık" (droplet) adı verilen büyük sıvı kütleleri makro partikülleri oluşturur. İyonlarla beraber altlık malzeme yüzeyine taşınan damlacıklar, kaplama sırasında perdeleme etkisi yaparak altlarında kaplanmamış bölgelerin oluşmasına neden olurlar. Bunun sonucunda ise kaplama kalitesi birçok açıdan olumsuz yönde etkilenir (Sönmezoğlu vd., 2012). Kaplamalardaki damlacık içeriğini azaltmak için damlacık üretiminin azaltılması ya da plazmadan damlacıkları ayırma yaklaşımları kullanılmaktadır. Damlacık oluşumunu etkileyen katot erozyon hızı ve damlacık saçılma hızının azaltılması, katot sıcaklığını azaltma, arkin reaktif gaz ortamında çalıştırılması ve yönlendirilmiş ark tekniğinin kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Plazmadan damlacıkları ayırmak için katot çevresine konulmuş damlacık toplayıcıları kullanılmakta ve böylece damlacık oluşumu kontrol altında tutulabilmektedir. Ana malzemeye uygulanan temel (negatif) gerilim, makro partikül sayısını büyük oranda azaltmaktadır (Mattox, 2010).

Katodik ark kaplama yöntemi çok geniş bir aralıkta değişiklik ve üretim yapma olanağı sağlamaktadır. Bu teknikte TiN, ZrN ve CrN gibi çift katlı kaplamaların elde edilmesi mümkündür. Gelişen teknoloji sayesinde AlTiN, TiAlN ve TiZrN gibi üç katlı kaplamaların elde edilmesi de mümkün olmaktadır. Üçlü kaplamaların üretimi, istenilen

özelliklere uygun kaplama elde etme açısından son derece esneklik sağlamaktadır. Kaplama kompozisyonunun ana malzeme üzerine tesir edebilmesi, katodik ark işleminin hangi şartlarda yapıldığına bağlıdır. Özel kullanım amaçları için, kaplamanın özelliklerine göre optimizasyon gerekebilmektedir. Özel kullanım amaçlı katodik ark kaplamalarda mekanik karakteristikler ve mikro yapı incelemeleri, uygun kaplamayı yapabilmek için oldukça önemlidir. Genelde katodik ark kaplamalar yoğun mikro yapılarına ve atık vermesine karşın elektron sıçratma yöntemine göre daha az gerilime neden olan bir işlemdir (Balalı, 2014).

Katodik ark yönteminin diğer FBB yöntemlerine göre üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir (Balalı, 2014):

- a. Metaller, alaşımlar ve bileşikler yüksek kaplama hızlarında biriktirilebilir.
- b. Ana malzeme yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmak zorunda değildir.
- c. İstenilen bileşimde alaşımlar biriktirilebilir.
- d. Bileşik filmler kolaylıkla üretilebilir (AlTiN vb.).
- e. Geniş kaplama parametrelerinde iyi kalitede filmler elde edilebilir.
- f. Karmaşık geometriye sahip parçalar homojen olarak kaplanabilir.

4.3.1.3 FBB Tekniğinde Kullanılan Başlıca Kaplama Malzemeleri

Mevcut bilimsel çalışmalar incelendiğinde FBB yöntemiyle genellikle Ti (Titanyum), TiN (Titanyumnitrür), TiC (Titanyumkarbür), TiCN (Titanyumkarbonitrür), TiAlN (Titanyumalüminyumnitrür), TiAlCN (Titanyumalüminyumkarbonitrür), TiB (Titanyumborür), TiSiCN (Titanyumsilisyumkarbonitrür), AlTiN (Alüminyumtitanyumnitrür), TiZrN (Titanyumzirkonyumnitrür), TiBN (Titanyum bornitrür), CrN (Kromnitrür), CrCN (Kromkarbonitrür), CrN/TiN, Cr-AlN (Krom-Alüminyumnitrür), MoV (Molibdenvanadyum), MoS₂ (Molibdendisülfid), MoS₂-Ti (Molibdendisülfid-Titanyum), Al₂O₃ (Alüminyumoksit), ZrN (Zirkonyumnitrür), NbN (Niyobyumnitrür), WC/Co (Tungstenkarbürkobalt) kaplamaların yapılarak tribolojik davranışlarının incelendiği görülmüştür. Yapılan piyasa araştırmaları sonucunda Türkiye şartlarında FBB yöntemi ile yapılan kaplama türleri, TiN, CrN, CrCN, TiAlN, AlTiN, ZrN olarak tespit edilmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalar incelendiğinde, katot temin edildiği takdirde NbN, MoS₂-Ti, WC/Co, TiSiCN, Cr-AlN, TiZrN, TiBN kaplamalar katodik ark

teknigi ile yapılabilmektedir. Bazı ince sert film kaplamalar ve özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: İnce sert film kaplamalar ve özellikleri (Gündüz vd., 2005).

Kaplama Özellikleri	Kaplamalar					Özel Kaplamalar			
	TiN	TiCN	TiCN-MP	TiAlN	AlTiN	ZrN	CrN	CBC	TiAlCN
Kaplama Yapısı	Tekli	Çoklu	Çoklu	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Çoklu
Sertlik (GPa)	24	37	32	35	38	28	18	20	28
Sürtünme Katsayısı	0.55	0.2	0.2	0.5	0.7	0.55	0.3	0.15	0.25
Kaplama Kalınlığı (µm)	1-5	1-4	1-4	1-4	1-3	1-4	1-4	0.5-2	1-4
Sıcaklık (°C)	600	400	400	800	800	600	700	400	500
Kaplama Rengi	Altın Sarısı	Mavi-Gri	Parlak Kırmızı	Menekşe	Mavi-Siyah	Açık Sarı	Gümüş	Kömür Grisi	Kırmızımsı Bakır

CrN (Krom Nitrür) Kaplama: FBB CrN kaplama, metal şekillendirmede çokça tercih edilen bir kaplama türüdür. Kaplamanın düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi kalıplarda oluşabilecek çarpılmaların önüne geçmektedir. Uygulamada sıvama, metal ve plastik enjeksiyon kalıplarında çok iyi sonuçlar vermektedir. Derin çekme ve sıvama kalıplarında kaplamanın yüksek sertliği ve düşük yüzey pürüzlülüğü sarmayı önlemekte, parçalarda ve kalıplarda çizilmeleri asgari seviyeye indirmektedir. Klasik sert krom kaplamanın aksine krom nitrür kaplamada keskin köşelerin şekli bozulmaz. İç gerilmelerinin düşük olması nedeniyle 10 µm kalınlığa kadar CrN kaplama yapılabilir. Yüzey pürüzlülüğü TiN kaplamadan daha azdır. Yüksek mukavemet göstermesinden ve kalın kaplanabilmesinden dolayı TiN kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci gösterir. CrN kaplama, geleneksel sert krom kaplamadan 2-3 kat daha serttir. Bu kaplamanın diğer özellikleri olan düşük sürtünme katsayısı ve düşük kalıcı gerilme seviyeleri bir araya gelince yüzeylerde her türlü aşındırıcı etkiye karşı koruma sağlanmış olur (Şafak, 2008).

TiN (Titanium Nitrür) Kaplama: FBB TiN kaplama, tüm FBB kaplamalar içinde ilk ve en çok uygulanan kaplama türüdür. Yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı ve

oksidasyon mukavemetine sahip olan TiN, her çeşit kesici takım, kesme, sıvama kalıbı ve sert metal uçların yüzeyine 1-3 µm kalınlığında uygulanmaktadır. Metal işleme ve kesme kalıpları, aşınma altında çalışan parçalar, tıbbi malzemeler ve dekoratif parçalara uygulanan genel amaçlı bir kaplama türüdür. Uygulamada çoğunlukla matkap uçları, frezeler, bıçaklar, broşlar, kesme-bükme kalıpları, zımbalar, azdırma çakıları gibi birçok takım ve kalıpta kullanılmaktadır. TiN kaplanan parçaların performansı ve ömrü kaplanmamış parçalara göre 3-30 kat fazla olabilmektedir. TiN kaplamalar, yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı sayesinde metal-metal temaslarında oluşan aşınmaları önlemekte, kayganlığı arttırmakta, yapışma-sarma gibi sorunları en aza indirmektedir. Kaplama yüzeyinin sürtünme katsayısı oldukça düşüktür, bu sebeple sürtünme kuvvetleri azaldığından plastik deformasyonu geciktirmektedir. Kimyasal reaksiyonlara girmediklerinden dolayı oksidasyonu ve korozyonu önlemektedir. Kaplama yüzeye mükemmel yapıştığından yüzeyde kaplama dökülmesi meydana gelmemektedir (Balalı, 2014).

AlTiN (Alüminyum Titanyum Nitrür) Kaplama: Yüksek alüminyum içeriğine sahip siyaha yakın mor renkli AlTiN kaplama, bütün talaş kaldırma işlemlerinde, kuru kesmede, kaba ve kalın paso işlemlerinde çok iyi sonuçlar vermektedir. AlTiN kaplamalar 3800-4200 HV gibi çok yüksek sertliğe ulaşabilmesinin yanında oldukça tok ve darbelere dayanıklıdır. Aynı zamanda 1100 °C gibi yüksek oksidasyon sıcaklığına sahip olan AlTiN kaplamalar, ısı kalkan etkisi sebebi ile yüksek sıcaklıkların olduğu kesme işlemlerinde de başarı ile uygulanmaktadır.

BÖLÜM 5

TRIBOKOROZYON

5.1 Giriş

Tribokorozyon, triboloji ve korozyon bilimlerinden oluşan, bir elektrolit içerisinde veya etkisinde elektrokimyasal ve mekanik yüzey etkileşimlerinin aynı anda görüldüğü geri döndürülemez bir malzeme kaybıdır. Tribokorozyon, korozyon etkileri ile birlikte kazıma, titreşim, yorulma ve erozyon (akış ya da kavitasyon kaynaklı) aşınmasının birlikte görüldüğü durumlarda oluşur. Bir elektrolit içinde temas halinde hareket eden iki veya üç cismin sürtünmesi sonucunda sadece aşınma ya da sadece korozyon etkilerinin görüldüğü durumdan daha fazla bir malzeme kaybı ortaya çıkmaktadır. Bu durum herhangi bir elektrolit içinde eş zamanlı gerçekleşen aşınma ve korozyon olaylarından kaynaklı toplam malzeme kaybının bütüncül olarak ele alınması gerektirmektedir (Landolt vd., 2001; Ponthiaux vd., 2004; Landolt, 2006; Fischer ve Mischler, 2006; Wood, 2007; Azzi ve Szpunar, 2007; Mischler, 2008).

Bugün önemli bir bilim alanı haline gelen tribokorozyon olgusu 1990'ların başında ortaya çıkmıştır. Tribokorozyon, üretim (Escobar vd., 2013), tesisat (FanAiming vd., 1996), makineler, ekipmanlar gibi insan sağlığı ve güvenliğini (Saada vd., 2015) ilgilendiren birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Özellikle nükleer (Abiodun vd., 2016), uzay, otomotiv (Landolt, 2006), kimya (Bandeira vd., 2013; Totolin vd., 2016), makine (Mathew vd., 2009; Stemp vd., 2003a; Vignal vd., 2006), petrol, maden, denizcilik (Compere ve Le Bozec, 1997; J. Jiang vd., 2002; Tsutsumi vd., 2007; Chen vd., 2013; Ćurković vd., 2013; Chen vd., 2014; Zhang vd., 2015, 2016; Wang, vd., 2016; Wood, 2017) ve biyomedikal (Barril vd., 2002; Yan, 2006; Mathew vd., 2009; Chen vd., 2014) endüstrileri tribokorozyonun olumsuz etkilerinden muzdariptir.

Pompalar, valfler, mikserler, jet motorları, şaftlar, implantlar, hidrolik tesisatlar ve boru devreleri bu etkilerin görüldüğü önemli ekipman ve sistemlerdir. Tribokorozyon etkileri sonucunda sürtünme kaynaklı enerji kayıpları, ekipmanların performans ve dayanıklılığının azalması, aşınma ve korozyon ürünlerinin implantlardan vücuda, gıda

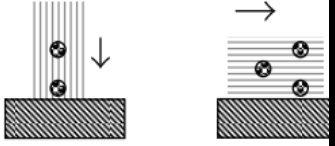
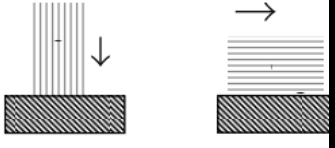
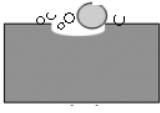
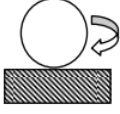
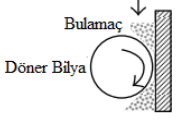

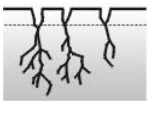
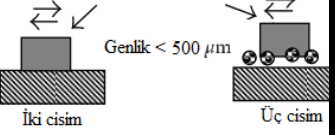
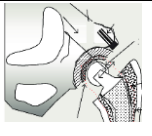
işleme makinelerinden gıdalara geçişi bu kapsamda dikkate alınması gereken önemli konulardır. Tribokorozyonun birçok mühendislik alanıyla ilgili olmasından dolayı karmaşık yapısı henüz tam olarak anlaşılammıştır. Tribokorozyonun olumsuz etkilerini en aza indirmek için yüzey etkileşimlerini ve malzeme bozunum mekanizmalarını gelecek perspektifiyle birlikte daha iyi anlamak gerekmektedir.

Tribokorozyon farklı mekanik etkilerin elektrokimyasal ortamda bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu nedenle tribokorozyon çalışmalarında mekanik etkiler (aşınmanın türü) oluşacak malzeme kaybının ve yapılacak çalışmanın bütününe şekillendirmektedir. Birçok farklı aşınma mekanizmasının varlığı tribokorozyonun farklı çeşitlerini ortaya çıkarmaktadır. Tablo 5.1’de aşınma mekanizmalarına bağlı olarak ortaya çıkabilecek tribokorozyon türlerinin sınıflandırması verilmiştir. Tablo 5.1 incelendiğinde aşınmaya neden olan mekanizmaların erozif, kazımalı, yorulmalı, titreşimli veya biyomedikal sistem aşınması şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir.

Bu tez çalışmasının odağında FBB kaplamaların ve çeliklerin kayma temaslı aşınma şartlarında gerçekleşen tribokorozyon davranışları olduğundan Tablo 5.1’de ilgili tribokorozyon türü koyu renkle ifade edilmiştir.

Bu çalışma ve bölüm kapsamında kayma temaslı kazımalı aşınma mekanizmasıyla ortaya çıkan tribokorozyonda kullanılan sistemler, teknikler, deneysel yöntem ve prosedürler açıklanmıştır.

Tablo 5.1: Aşınma mekanizmasına bağlı olarak tribokorozyon çeşitleri.

→ TRİBOKOROZYON ←		
	Aşınma Mekanizmaları	Temas Şemaları
AŞINMA	Erozif Aşınma	Katı Parçacık Çarpması 
		Sıvı Çarpması 
		Kavitasyon 
	Kazımalı Aşınma (Abresif)	Yuvarlanma 
		Dönme Bulamaç Döner Biya 
	Kayma Aşınması	 İki cisim Üç cisim
	Yorulmalı Aşınma 	
	Titreşimli Aşınma  Genlik < 500 µm İki cisim Üç cisim	
	Biyomedikal Sistem Aşınması 	
	→ TRİBOKOROZYON ←	

5.2 Denizcilik Endüstrisinde Tribokorozyon

Tribokorozyon olayının gerçekleşmesi için gerekli olan sıvı (elektrolit) ortamı deniz suyu tarafından sürekli olarak sağlandığından denizcilik endüstrisi yoğun olarak tribokorozif etkilerle mücadele içindedir. Bu nedenle tribokorozyonun olumsuz etkileri denizcilik endüstrisinde daha yoğun olarak hissedilmektedir. Özellikle aşınma etkisi altında olan açık deniz sondaj işlemlerinde kullanılan metal malzemeler, açık deniz rüzgar ve akıntı türbin dişlileri, gemilerde kullanılan ana makinelerin (motorların) bazı kısımları (Schmid ve Schmid, 2000), gemi demir (çapa) zincirleri (López vd., 2015), pervaneler (R. Wood, 2017), pompalar, valfler, şaftlar, boru devreleri ve çeşitli makine ve ekipmanlarda (Heck ve Baker, 1963; Arisoy vd., 2003; Yano vd., 2007a; Yano vd., 2007b; Kikkawa vd., 2008; Litwin, 2009;) tribokorozyon kaynaklı malzeme kayıpları ve hasarları yaşanmaktadır. Bu malzeme kayıpları zaman zaman arızalara, kazalara, çevre kirliliklerine ve bunların sonucunda da ağır işletme maliyetlerine yol açmaktadır.

Triboloji ve korozyon kaynaklı ekonomik kayıplar incelendiğinde tribokorozyonun önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Sürtünme ve aşınma kaynaklı ekonomik kayıpların gelişmiş ülkelerde gayri safi milli hasılanın %6-10'una denk olduğu tahmin edilmektedir (Celis ve Ponthiaux, 2012). Çeşitli ülke ve toplulukların tribolojik iyileştirmelerle sağlayabilecekleri potansiyel tasarruf miktarları, Avrupa Birliği (303 Milyar Dolar), ABD (186 Milyar Dolar), Çin (68 Milyar Dolar), Japonya (63 Milyar Dolar), Almanya (50 Milyar Dolar), Fransa (48 Milyar Dolar) ve Birleşik Krallık (36 Milyar Dolar) olarak belirlenmiştir (Soydan ve Ulukan, 2013). Benzer şekilde korozyon kaynaklı kayıplar da birçok sektörü etkilemektedir. Korozyonun maliyeti ise ülkelerin gayri safi milli hasılanın %4'ünü denk olarak tahmin edilmektedir (Landolt, 2007). Dünya Bankası tarafından 2017 yılı için Türkiye'nin gayri safi milli hasılası 851,1 Milyar Dolar olarak belirlenmiştir. Bu durumda Türkiye için korozyon kayıpları yaklaşık olarak 31 Milyar Dolar, sürtünme ve aşınma kayıpları ise yaklaşık 34-85 Milyar Dolar arasında gerçekleşmektedir. Bu oran oldukça yüksektir ve aşağıya çekilmesi korozyon ve triboloji kaynaklı ekonomik kayıpların azaltılması açısından önemlidir.

Mühendislik malzemelerindeki bozunum mekanizmalarının aşınma kaynaklarına bağlı dağılımında tribokorozyon etkileri %18 ile önemli bir oranı temsil etmektedir. Tablo 5.2

mühendislik malzemelerinin bozunum kaynaklarına bağlı olarak bağıl görülme sıklığını göstermektedir (Celis ve Ponthiaux, 2012).

Tablo 5.2: Mühendislik malzemelerinin bozunum kaynakları ve bağıl oranları.

Malzeme Bozunum Kaynağı	Bağıl Görülme Sıklığı (%)
Kazımalı Aşınma	30
Kaynaşmalı Aşınma	15
Yüzey Yorulması	15
Isıl Yorgunluk	12
Temas Korozyonu (Tribokorozyon)	10
Korozyon	10
Erozyon, Kavitasyon (Tribokorozyon)	8

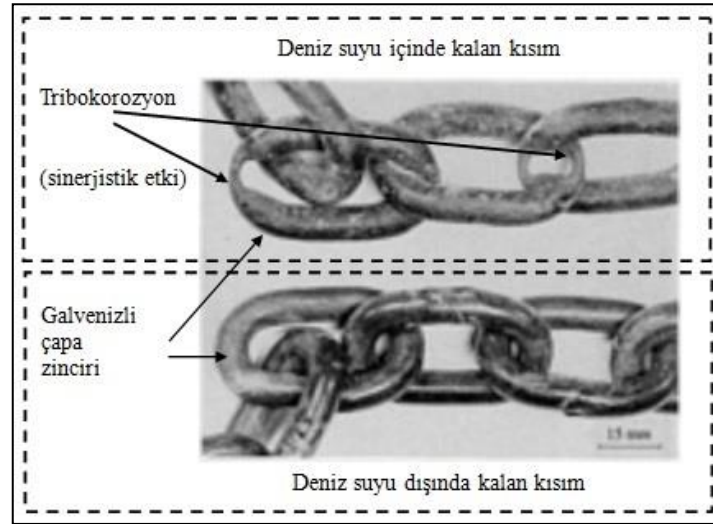
Korozyonun neden olduğu kayıpların geri kazanımları sektörel bazda enerji sektöründe %42, genel mühendislik alanında %32, taşımacılık sektöründe %29, denizcilik sektöründe %20, yapı ve inşaat sektöründe %20, gıda sektöründe %10, petrol ve kimya sektöründe %8 olarak tespit edilmiştir (Doruk, 2014). Bu kapsamda %20'lik oranla denizcilik sektörü korozyon kaynaklı kayıplarda başı çeken sektörlerden biridir.

Korozyon kaynaklı malzeme kayıplarının en aza indirilmesi için diğer sektörlerle birlikte denizcilik sektöründe de bazı tedbirler alınmaktadır. Denizcilik endüstrisindeki makine ve ekipmanlarda özellikle korozyon etkilerinden korunmak için paslanmaz çelikler tercih edilmektedir. Paslanmaz çeliklerin pasifleşme özelliği deniz suyu ortamında korozyon dayanımı açısından oldukça önemli katkılar sunmaktadır. Bununla birlikte deniz suyundan kaynaklı bazı lokal korozyon türlerine gösterdikleri zayıflık ve karbon çeliklerine göre yüksek fiyatları sektör çalışanları ve bilim insanlarını alternatif malzemeler ve koruma yöntemleri arayışına sevk etmektedir. Tüm bu sorunların üstesinden gelebilmek için çelik malzemelerin boya veya kaplama gibi koruma yöntemleri ile kullanılması en çok tercih edilen yöntemlerdir.

Korozyon açısından deniz suyunun içeriği ve çevre şartları göz önünde bulundurulması gereken önemli değişkenleri barındırmaktadır. Bunlar kimyasal, fiziksel ve biyolojik değişkenlerdir. Çözünmüş oksijen miktarı, biyolojik aktivite, sıcaklık, hız, tuzluluk ve pH

değerlendirilmesi gereken önemli kriterlerdir. Oksijen miktarının artışı birçok metal türü için korozyonu hızlandıran bir özelliğe sahiptir. Bununla birlikte pasif özellik gösteren metaller içinse yüzeyde oksijen tabakasının bozunumu korozyon hızını artırmaktadır. Biyolojik aktiviteye bağlı olarak yüzey pürüzlülüğündeki artış sürtünmeyi, bazı reaksiyonlar ise korozyonu artırabilir. Sıcaklık ise hem çözülmüş oksijen miktarını hem de biyolojik aktiviteyi etkilediğinden önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Hız değişkeni ise özellikle erozyon korozyonu, sıvı çarpması, kavitasyon gibi tribokorozyon türlerinde malzeme kaybını doğrudan etkilemektedir. Bunlara ilave olarak deniz suyunun tuzluluğu iyonik aktiviteyi belirlediğinden en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. Tuzluluğun artışı diğer faktörlerle birlikte korozyonu artıran önemli bir değişkendir (Boyd ve Fink, 1979; López-Ortega vd., 2018)

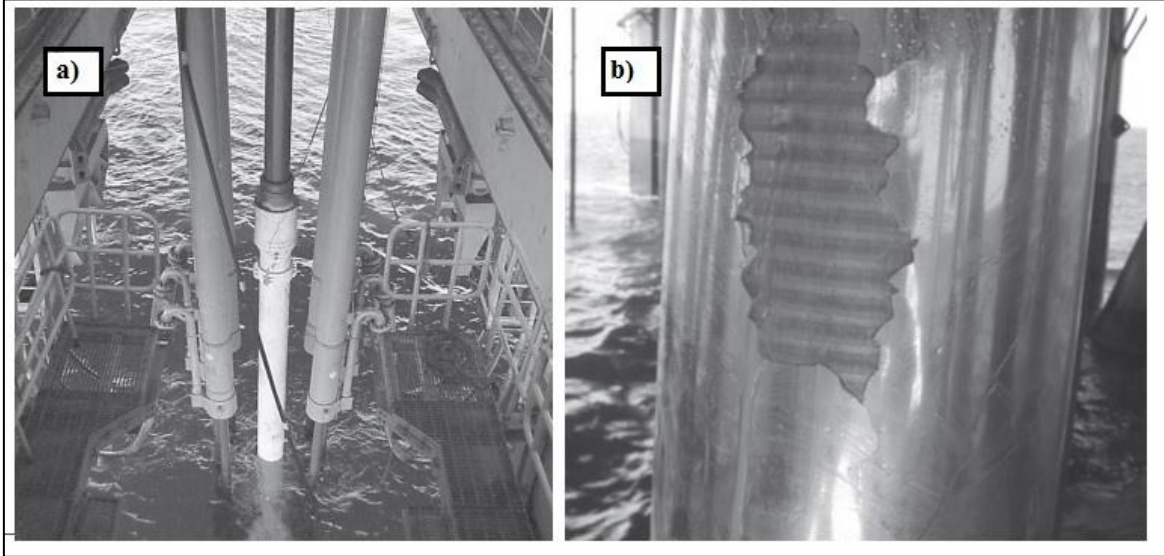
Deniz suyunda gerçekleşen kayma temaslı tribokorozyonun metaller üzerindeki tahribatı oldukça yüksektir. Şekil 5.1’de bir kısmı deniz suyu içinde, bir kısmı ise atmosferik ortamda kalmış çapa zincirindeki aşınma-korozyon (tribokorozyon) etkileri açık bir şekilde görülmektedir (Anderson vd., 1992). Gemilere ait zincirler deniz suyu içindeyken hem korozyona hem de zincir baklalarının birbirlerine sürtünmesinden dolayı aşınmaya maruz kalarak malzeme kaybına uğramaktadır.



Şekil 5.1: Çapa zincirinde tribokorozyon kaynaklı tahribat (Anderson vd., 1992).

Denizcilik alanındaki kayma temaslı tribokorozyon hasarlarına bir diğer örnek ise açık deniz petrol platformlarında kullanılan hidrolik silindirlere bulunan piston rotlarıdır. Piston rotlarının içlerinde hareket ettikleri silindirlere hem sızıntı oluşturmamaları hem

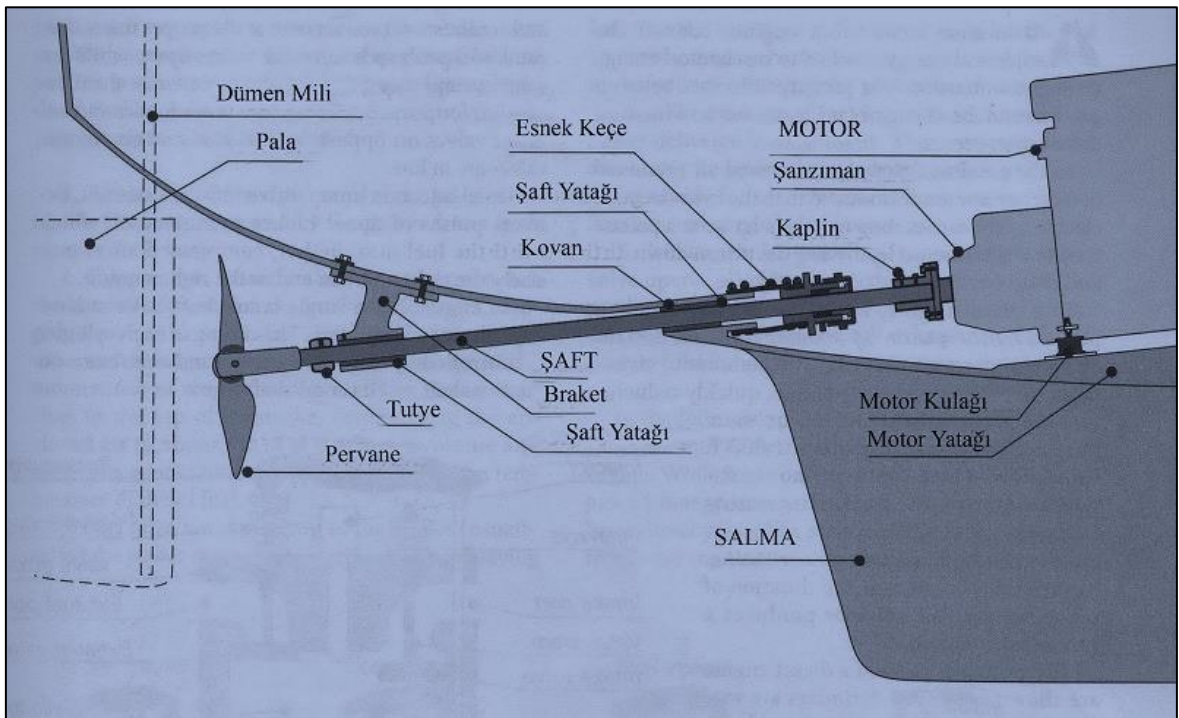
de üzerlerine binen sıvı basıncını karşılayabilecek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Piston rotları genellikle AISI 4130 veya AISI 4140 malzemeden üretilmektedir. 16 m metreden uzun strok boyları ile 23000 kg gergi kuvvetine maruz kalan piston rotları, son derece havalandırılmalı deniz suyu ile sürekli olarak ıslatılmaktadır. Bununla birlikte, piston rotları sondaj sıvılarından kaynaklanan toz ve havadaki sert parçacıkların kirliliğine maruz kalmaktadır. Bunun sonucunda ise Şekil 5.2b'deki gibi hasarlar oluşmaktadır. Hasarların önlenmesi için FBB (PVD), KBB (CVD), termal spreyci kaplama gibi yöntemler denenmektedir (Landolt ve Mischler, 2011; Tuominen vd., 2015; López-Ortega vd., 2018). Gerek silindir piston rotları olsun gerekse de gemi ana ve yardımcı makineleri gibi denizcilik ekipmanları güvenlik açısından rutin olarak gemi sınıflandırma kuruluşları (klas kuruluşları) tarafından kontrol edilmektedir. Hasarlı herhangi bir makine, ekipman veya sistemin işletilmesine müsaade edilmemektedir. Bu nedenle denizcilik makine ve ekipmanlarının aşınma ve korozyon davranışlarının kontrol altında tutulması son derece önemlidir.



Şekil 5.2: Açık deniz petrol platformlarında tribokorozyon (a) petrol platformlarındaki gergi çubukları (riser tensioner), (b) piston rotlarında oluşan hasar (Johnsen, 2011).

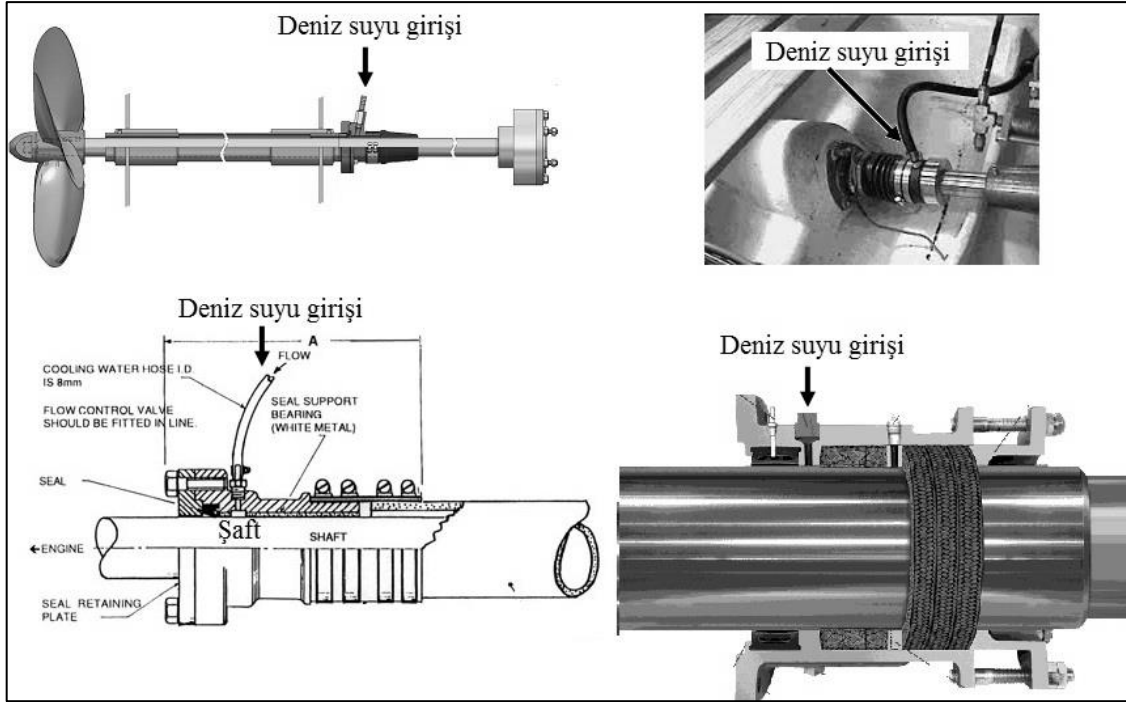
Deniz suyu ortamında kayma aşınmalı tribokorozyonun görüldüğü önemli ekipmanlardan birisi de pervane şaft ve yataklarıdır. Ticari gemilerde şaft yataklarının yağlarla soğutulması ve yağlanması yaygın bir uygulamadır. Bununla birlikte yataklardan denize yağ sızıntısı gerçekleşmesi sonucu çevre kirlilikleri yaşanmakta ve bunun sonucunda uluslararası yasalar gereği ağır cezai işlemler uygulanmaktadır. Bu soruna çözüm olarak

yatak yağlamasının deniz suyu ile yapılması önerilmiştir. Ancak bu yöntemde deniz suyunun korozif etkilerinden dolayı özellikle pervane şaftlarının korunması gerekmektedir. Bu amaçla deniz suyu ile yağlanan ve soğutulan gemi pervane şaftları epoksi bazlı malzemelerle kaplanarak korozyona karşı korunmaktadır. Epoksi bazlı kaplamalar korozyona karşı bir çözüm getirirler de aşınma dayanımlarının sınırlı olması soruna tam anlamıyla bir çözüm getirememiştir. Deniz suyuyla yatak yağlaması ve soğutması yatlar ve küçük teknelerde de mevcuttur. Tekne pervane şaftları Şekil 5.3'te görüldüğü gibi yataklarda tribokorozyonun, suda kalan kısımlarında ise korozyonun olumsuz etkilerine maruz kalmaktadır.

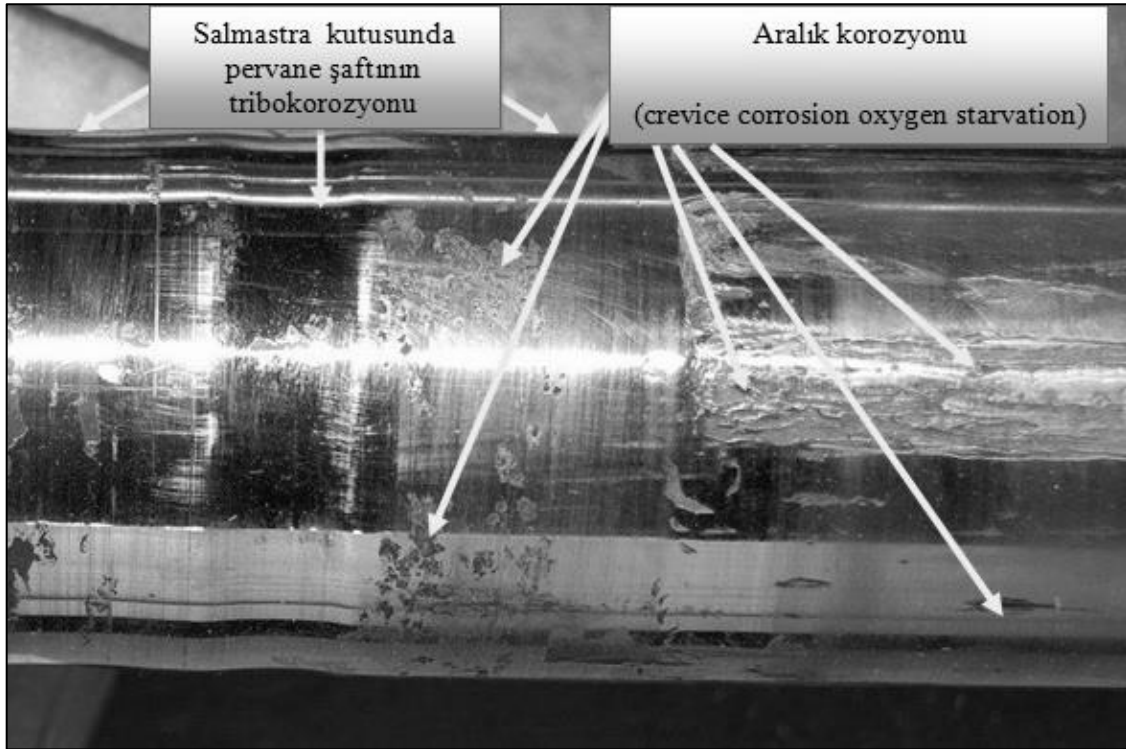


Şekil 5.3: Küçük teknelerde konvansiyonel pervane-şaft sevk sistemi.

Sulu yatak sistemi olarak adlandırılan pervane şaft yatağı yağlama ve soğutma sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 5.4'te sulu yatak sistemi görülmektedir. Sistem denizden alınan bir devre ile beslenmekte böylece yatak yağlanmakta ve soğutulmaktadır. Sulu yatak sisteminde tribokorozyon etkileri sonucu şaftlarda aşınma, aralık ve oyuk korozyonu gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bunların sonucunda tekneye su girmesi veya pervane şaftının kırılması gibi ciddi ve hayati problemler ortaya çıkmaktadır. Sulu yatak sisteminde kullanılan pervane şaftlarında gerçekleşen hasarlar Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4: Sulu yatak sistemi.



Şekil 5.5: Sulu yatak sisteminde kullanılan pervane şaftlarında gerçekleşen hasarlar.

Pervane şaft ve yataklarında hem aşınma hem de korozyon sorunlarının giderilmesi için seramik ince film kaplamalar önemli bir çözüm yöntemi olarak kullanılabilir. Günümüz teknolojisinde FBB kaplama cihazlarının boyutlarına uygun olmalarından dolayı yatlarda

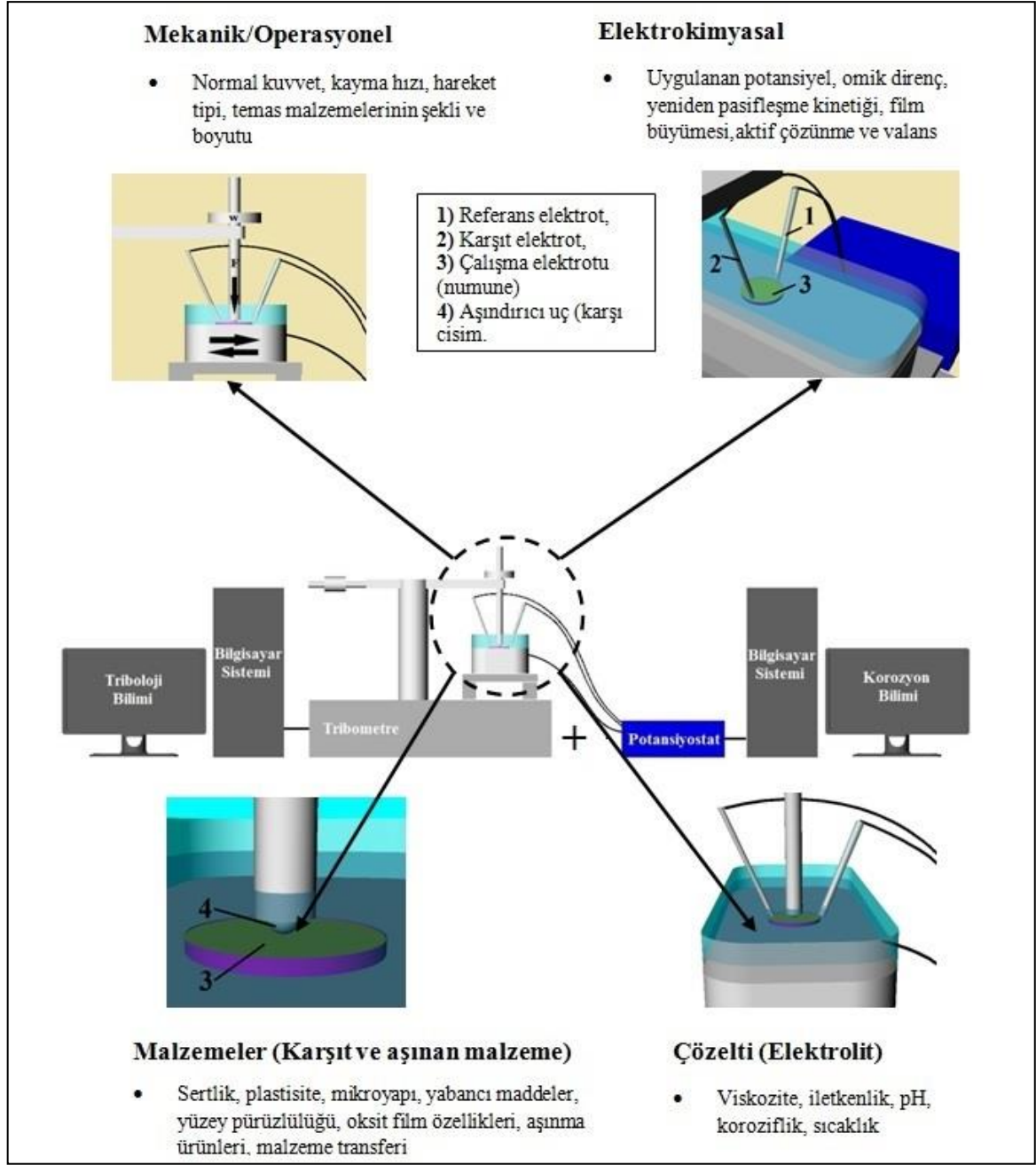
ve küçük teknelerde kullanılan konvansiyonel pervane şaftlarının kaplanabileceği değerlendirilmektedir. FBB yöntemiyle konvansiyonel pervane-şaft sistemleri dışında gemi makine sistemlerinde kullanılan birçok farklı kısa şaftın da kaplanması mümkündür.

Açık deniz endüstrisindeki yenilenebilir enerji uygulamaları da kayma temaslı tribokorozyon etkilerinin görüldüğü bir diğer önemli alandır. Fosil yakıtların azalması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önem kazanmasıyla birlikte açık denizler (offshore) rüzgâr, dalga ve akıntı enerjileri için cazip hale gelmiştir. Bu kapsamda açık deniz rüzgar enerjisinin yüksek potansiyelinden faydalanmak üzere 5 MW kapasitelerini aşan rüzgar türbinleri işletmeye alınmıştır. Yüksek güç kapasitesine erişebilmek için türbin kanatları büyümüş ve türbin dişlilerine binen yükler artmıştır. Bununla birlikte denizel ortamın korozyif etkileri türbin dişlilerinin aşınmayla birlikte daha fazla yıpranmasına yol açmıştır. Benzer şekilde dalga ve gel-git enerjisi uygulamaları da deniz suyunun korozyif etkilerine açıktır (Wood vd., 2010; Cibulka vd., 2012; Nyhus, 2012; Mubarak vd., 2013; Chen ve Lam, 2014; Rasool vd., 2016; Pugh vd., 2018).

5.3 Tribokorozyon Sistemi

Tribokorozyon çalışmalarında elektrokimyasal, mekanik/operasyonel, malzeme ve elektrolit özelliklerinin etkileşimi oldukça farklı ve karmaşık parametreleri incelemeyi gerektirmektedir. Kayma temaslı aşınma şartlarında gerçekleşen tribokorozyon çalışmalarında kullanılan temel parametreler ve deneysel kurulum Şekil 5.6'da verilmiştir.

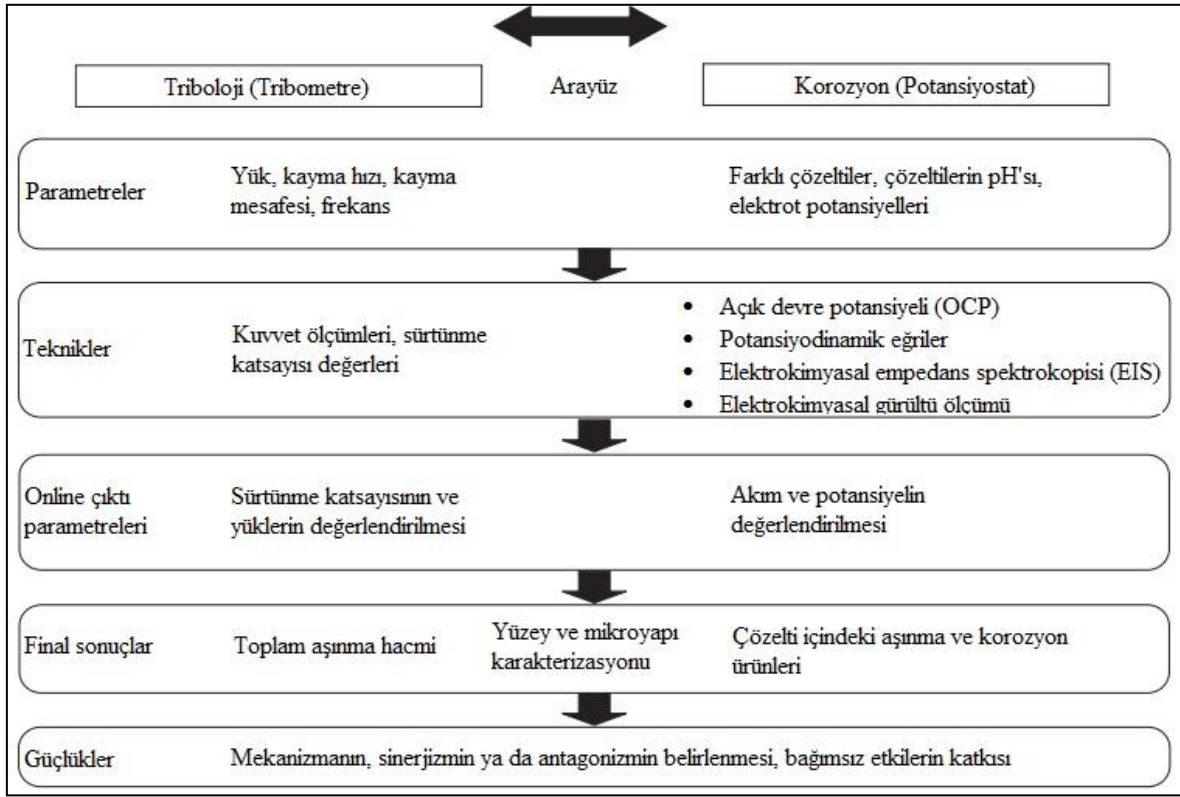
Tribokorozyonun mekanik ve operasyonel kısmı tüm sistemi etkileyen önemli parametreler içermektedir. Bu parametreler normal yük, kayma hızı, hareketin tipi, temas eden cisimlerin şekli, boyutu, layn ve titreşimdir (Landolt, 2006). Elektrokimyasal açıdan tribokorozyon sistemi incelendiğinde farklı çözelti türleri, bu çözeltilerin pH değerleri ve elektrot potansiyelleri önemli parametrelerdir (Zhang vd., 2016).



Şekil 5.6: Tribokorozyon çalışmalarında temel parametreler ve deney düzeneği.

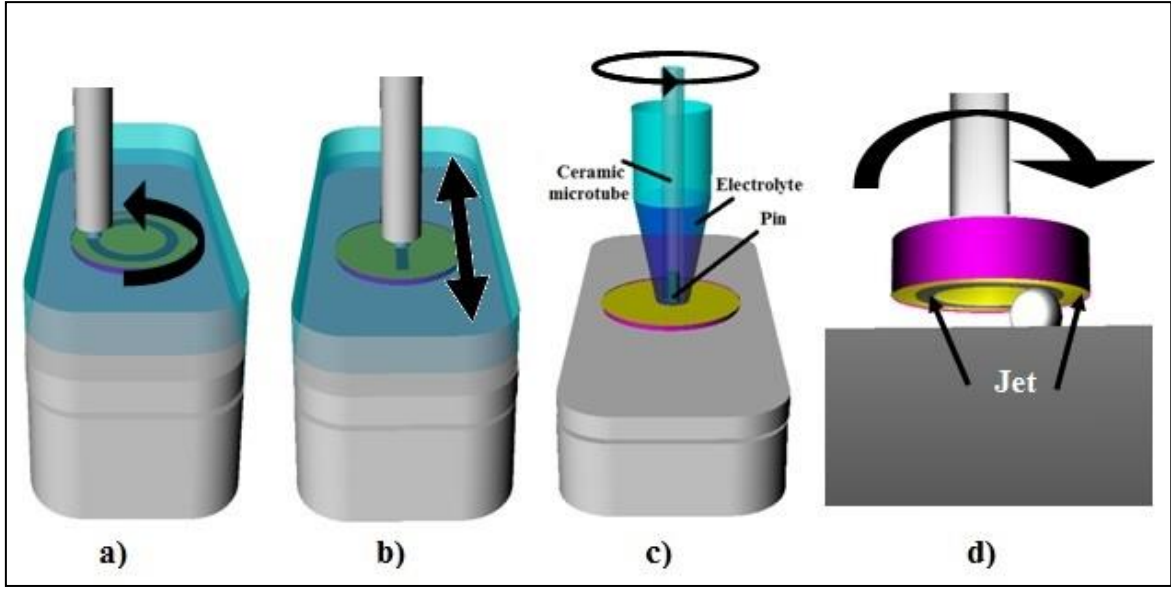
Tribokorozyon çalışmalarında izlenecek test prosedürü ve önemli parametreler Şekil 5.7’de verilmiştir. Elektrokimyasal davranışın analizinde açık devre potansiyeli, potansiyodinamik eğriler, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve elektrokimyasal gürültü ölçüm teknikleri kullanılmaktadır. Eş zamanlı yürüyen tüm aşınma ve korozyon etkileri sonucunda oluşan toplam malzeme kaybı, yüzey ve mikro-yapı karakterizasyonu ve çözelti içindeki aşınma ve korozyon ürünleri son çıktıları oluşturmaktadır. Yapılacak analizler sonucunda sistemin mekanizması, aşınma-korozyon sinerjisinin veya varsa

antagonistik (tribokorozyonun olumlu etkileri – yarı iletkenlerin kimyasal mekanik polisajı gibi) etkilerin belirlenmesi mümkün olmaktadır.



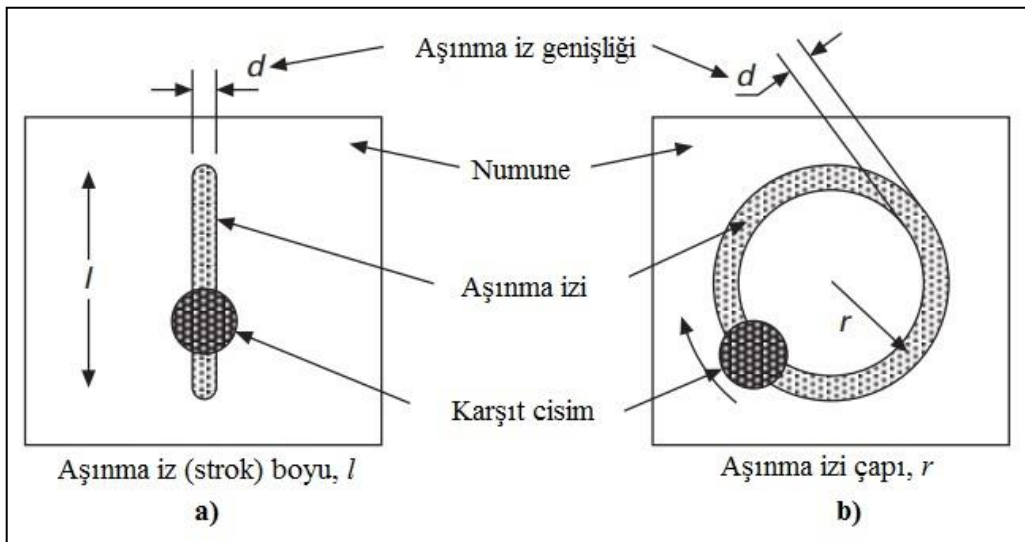
Şekil 5.7: Tribokorozyon test prosedürü (Mathew ve Wimmer, 2011).

Her ne kadar triboloji ve korozyon testleri için uluslararası standartlar geliştirilmiş olsa da yeni bir alan olan tribokorozyon için uluslararası bir test standardı henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle çalışmalarda mevcut tribometrelerin modifiye edilip potansiyostatlarla akuple halde kullanılması söz konusudur. Bu durum test düzeneklerinde, korozyon hücresinin şekli ve imalatında, elektrotların korozyon hücresine uygun pozisyonda konumlandırılmasında, elektrolitin korozyon hücresinden sızdırmazlığında ve verilerin aşınma cihazı ve potansiyostattan eş zamanlı alınmasında zorluklara neden olmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için birçok araştırmacı özel tribokorozyon test düzenekleri geliştirmektedir (Mathew ve Wimmer, 2011). Şekil 5.8'de farklı tribokorozyon test düzenekleri ve hareket mekanizmaları görülmektedir. Şekil 5.8a'da tek yönlü/dairesel, Şekil 5.8b'de çift yönlü/ileri-geri hareket mekanizmalarına sahip düzenekler gösterilmektedir. Mikro tribokorozyon incelemeleri için geliştirilen düzenek Şekil 5.8c'de ve elektroliti jet püskürtmesiyle sağlayan düzenek ise Şekil 5.8d'de verilmiştir.



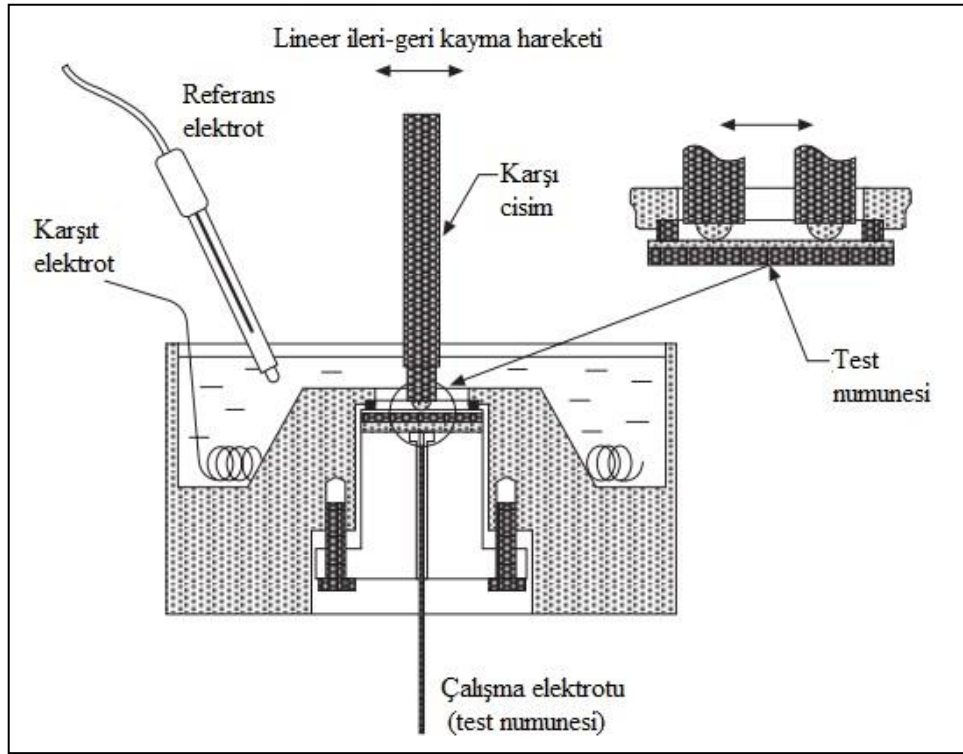
Şekil 5.8: Tribokorozyon çalışmalarında sık kullanılan aşınma test düzenekleri ve hareket mekanizmaları (a) tek yönlü dairesel (unidirectional), (b) ileri-geri çift yönlü lineer (bidirectional), (c) mikro hücre (tek yönlü dairesel) (d) jet püskürtmeli (tek yönlü dairesel).

Aşınma hareket tipleri, toplam malzeme kaybının belirlenmesi, yeniden pasifleşme için gerekli süre gibi faktörleri etkileyebilmektedir. Şekil 5.9a'da çift yönlü (ileri-geri hareket/reciprocating-bidirectional), Şekil 5.9b'de tek yönlü (circular-unidirectional) hareket mekanizmalarının üstten görünümü verilmiştir.



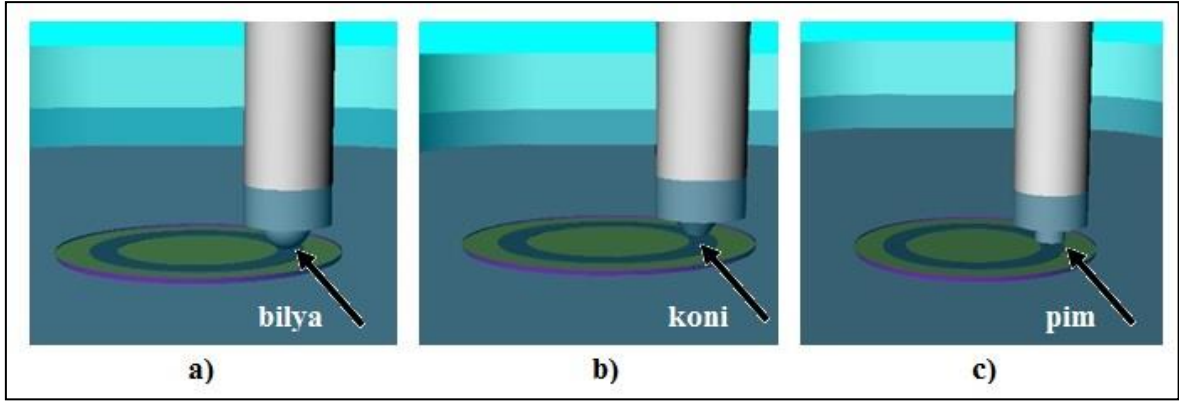
Şekil 5.9: Aşınma cihazlarındaki hareket tiplerinin üstten görünümü, a) çift yönlü (ileri-geri hareket/reciprocating - bidirectional), b) tek yönlü (unidirectional) (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011).

Disk üzerinde bir pimin veya bilyanın (ball/pin-on-disk veya ball/pin-on-plate) hareketi ile gerçekleştirilen tribolojik testler ASTM tarafından (ASTM G99 ve ASTM G113) standartlaştırılmıştır. Şekil 5.10’da tribokorozyon deneylerinde kullanılan ileri-geri hareket (reciprocating) mekanizmalı disk üzerinde bilya (ball-on-disk) tribometreye üç elektrotlu elektrokimyasal düzeneğe adapte edilmiş korozyon hücresi görülmektedir. Bu düzeneğe çalışma elektrotu korozyon haznesine alttan monte edilmekte ve gerdirme civataları ile sızdırmazlık sağlanmaktadır. Böylece korozyon hücresinde sadece incelenen metal (WE), referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) ve karşıt cisim elektrolitle temas halinde olmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken önemli hususlardan birisi de karşıt cismi tutan ve yükü malzemeye ileten milin elektrolitten etkilenmeyecek inert bir malzemedan üretilmesi veya izole edilmesi gerekliliğidir.



Şekil 5.10: İleri-geri hareket mekanizmalı tribokorozyon hücresi (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011)

Tribokorozyon çalışmalarında karşıt cismin geometrisi ve aktif ya da soy karakterde olması sonuçları önemli ölçüde etkilemektedir. Karşıt cisimlerin elektrokimyasal sonuçları etkilememesi için alümina gibi inert malzemelerden seçilmesine özen gösterilmesi gerekmektedir. Şekil 5.11’de bilya, koni ve pimden oluşan farklı karşıt cisim geometrileri verilmiştir.

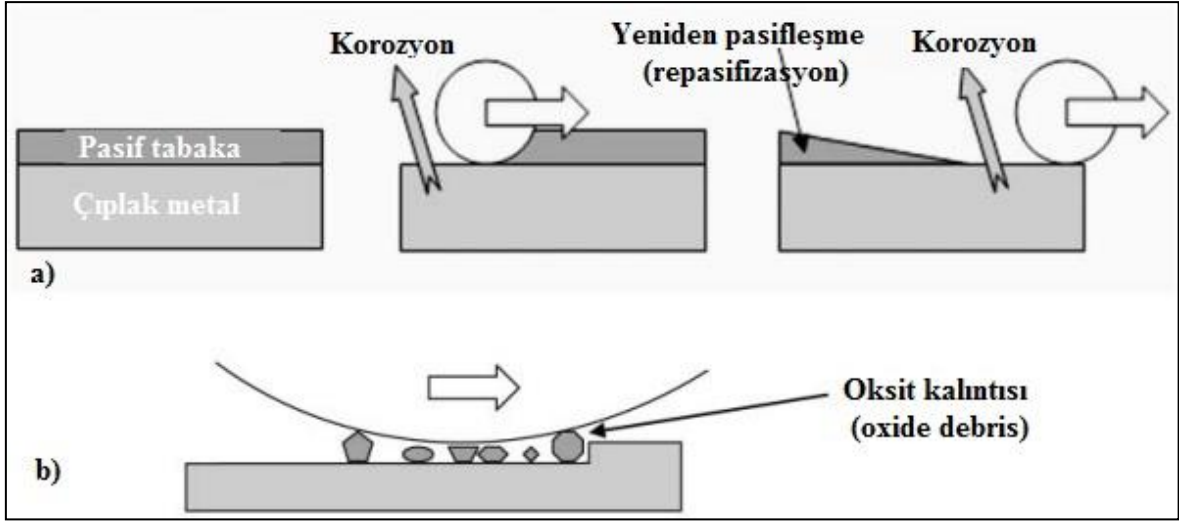


Şekil 5.11: Kayma temasında karşıt cisimlerin temas geometrileri (a) bilya (ball-on-disk), (b) koni, (c) pim (pin-on-disk).

5.4 Tribokorozyonda Aşınma-Korozyon Sinerjisi

Tribokorozyon çalışmalarında elektrokimyasal, mekanik/operasyonel, malzeme ve elektrolit özelliklerinin etkileşimi sonucunda tribokorozyon sistemi olarak adlandırılan karmaşık bir sistem ortaya çıkmaktadır. Tribokorozyon sisteminde mekanik aşınma ve elektrokimyasal korozyonun karşılıklı etkileşimi sonucunda ortaya çıkan fazladan malzeme kaybı “sinerji” olarak adlandırılmaktadır.

Aşınma ve korozyon arasındaki sinerji tribokorozyon çalışmaları için oldukça önemlidir. Çünkü korozyon aşınma oranını artırırken, aşınma da korozyon oranını artırmaktadır (Celis ve Ponthiaux, 2012). Bu nedenle tribokorozyon çalışmaları aşınma kaynaklı korozyon kayıpları, korozyon kaynaklı aşınma kayıpları ve aşınma-korozyon sinerjisi sonucu oluşan fazladan malzeme kaybı şeklinde alt başlıklara ayrılmaktadır. Şekil 5.12’de aşınma-korozyon sinerjisi şematize edilmiştir. Buna göre korozyondaki artışla birlikte aşınma kaynaklı malzeme kaybında artış olurken, aşınmadaki artışla birlikte de korozyon kaynaklı malzeme kaybında bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca oksit kalıntıları ve aşınma ürünleri temas eden yüzeyler arasında üçüncü bir cisim olarak malzeme kaybını hızlandırmaktadır. Sinerjistik etkileşim sonucunda malzeme kaybı ve yüzeyinin durumu farklı mekanik ve elektrokimyasal tekniklerle belirlenebilmektedir (Mischler, 1998; Ponthiaux vd., 2004).



Şekil 5.12: Korozyonun aşınma ve aşınmanın korozyon üzerindeki sinerjistik etkileri (a) korozyon tarafından artan aşınma , (b) aşınma tarafından artan korozyon ürünleri (Celis ve Ponthiaux, 2012).

Tribokorozyonun ve sinerjinin modellenmesi için birçok farklı araştırmacı çalışmıştır. Bu çalışmalarda merak edilen en önemli nokta sinerjistik etkinin tanımlanması olmuştur. Watson vd., (1995) tarafından yapılan çalışma, aşınma ve korozyon arasındaki sinerjik etkiyi tanımlamaya yönelik yapılmış ilk çalışmalardandır. Aşınma ve korozyon süreçlerini ve aşınma-korozyon sinerjizmini ölçmek için Eşitlik 12’de verilen penetrasyon oranı denklemleri geliştirilmiştir. Penetrasyon oranı denklemlerinde malzeme kayıpları aşınma, korozyon ve aşınma-korozyon sinerjisinden kaynaklı olarak verilmiştir. Bu çalışma ayrıca 1995 yılında yayınlanan ve 2004 yılında revize edilen “ASTM G119-93 Aşınma ve Korozyon Arasındaki Sinerjizmin Belirlenmesine Dair Standart”ın da (ASTM G119-93 Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion) kaynağını oluşturmuştur (ASTM G119-93, 1994).

$$W_T = W^m + W^c + W^s \quad (12)$$

Eşitlik 12’de W_T toplam malzeme kaybı, W^m korozyon yokluğunda aşınmadan dolayı gerçekleşen malzeme kaybı (mekanik malzeme kaybı), W^c aşınma yokluğunda korozyondan kaynaklı malzeme kaybı (elektrokimyasal malzeme kaybı) ve W^s sinerjinin malzeme kaybına (sinerjistik malzeme kaybı) katkısıdır. W^m açık devre potansiyeline göre (-1) V katodik potansiyel uygulanarak belirlenebilmektedir. (-1) V katodik potansiyel uygulanması, malzemenin büyük ölçüde korozyon etkilerinden izole edilmesi anlamına

gelmektedir (Landolt ve Mischler, 2011). Mekanik hacim kaybı (W^m) ise daha sonra anodik hacim kaybının (W^c) toplam aşınma hacminden (V_T) çıkarılmasıyla elde edilmektedir. Sinerjistik etkiler, W^{mc} mekanik etkilerin (aşınmanın) korozyona etkisi ve W^{cm} korozyon etkilerinin mekanik şartlara (aşınmaya) etkisi şeklinde Eşitlik 13'teki gibi detaylandırılabilir. Sinerjistik etkilerin toplam malzeme kaybına etkisinin %20-70 arasında olabileceği değerlendirilmektedir (Celis ve Ponthiaux, 2012).

$$W_T = W^m + W^c + (W^{mc} + W^{cm}) \quad (13)$$

5.5 Tribokorozyonda Elektrokimyasal Yaklaşımlar

Geçtiğimiz yüzyılın ortalarında potansiyostatın icadı, elektrokimyasal aletlerin korozyon araştırmalarında kullanımı konusunda büyük bir atılım sağlamıştır. Korozyonun elektrokimyasal karakterizasyonu daha önce aşınan numunenin kendiliğinden oluşan potansiyelinin incelenmesine dayanmaktaydı. Bu potansiyel, korozyon potansiyeli veya açık devre potansiyeli (Open Circuit Potential – OCP veya E_{OC}) olarak adlandırılan karışık bir potansiyeldir. Bununla birlikte korozyon potansiyelini ifade ederken "denge potansiyeli" teriminden de kaçınılmalıdır.

Belirli bir ortamdaki malzemenin potansiyel-akım ilişkisi ancak potansiyostat ile belirlenebilir. Elektrolit ara yüzünde potansiyelin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkan anodik ve katodik süreçlerin detayları ve korozyona katkıları tespit edilebilir. Ayrıca, Faraday kanunları kullanılarak anodik akımın gerçek bir kütle kaybı oranına dönüştürülmesi de sağlanabilir. Ancak Faraday Kanunları çok değerlikli metaller veya alaşımlar söz konusu olduğunda malzeme kaybının belirlenmesine ciddi bir sınırlama getirebilir (Landolt ve Mischler, 2011). Özellikle kaplamaların tribokorozyon şartlarındaki malzeme kayıplarının hesaplanmasında Faraday Yasalarının kullanılabilmesi için kaplamada herhangi bir hasar ya da gözenekli yapının olmaması gerekmektedir.

Potansiyodinamik, potansiyostatik ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal teknikler, malzemelerin korozyon davranışlarını değerlendirmek için uzun süredir kullanılmaktadır. Bu teknikler yakın zamandan itibaren aşınma ve korozyon arasındaki etkileşimleri değerlendirmek için tribokorozyon deneylerinde de kullanılmaya

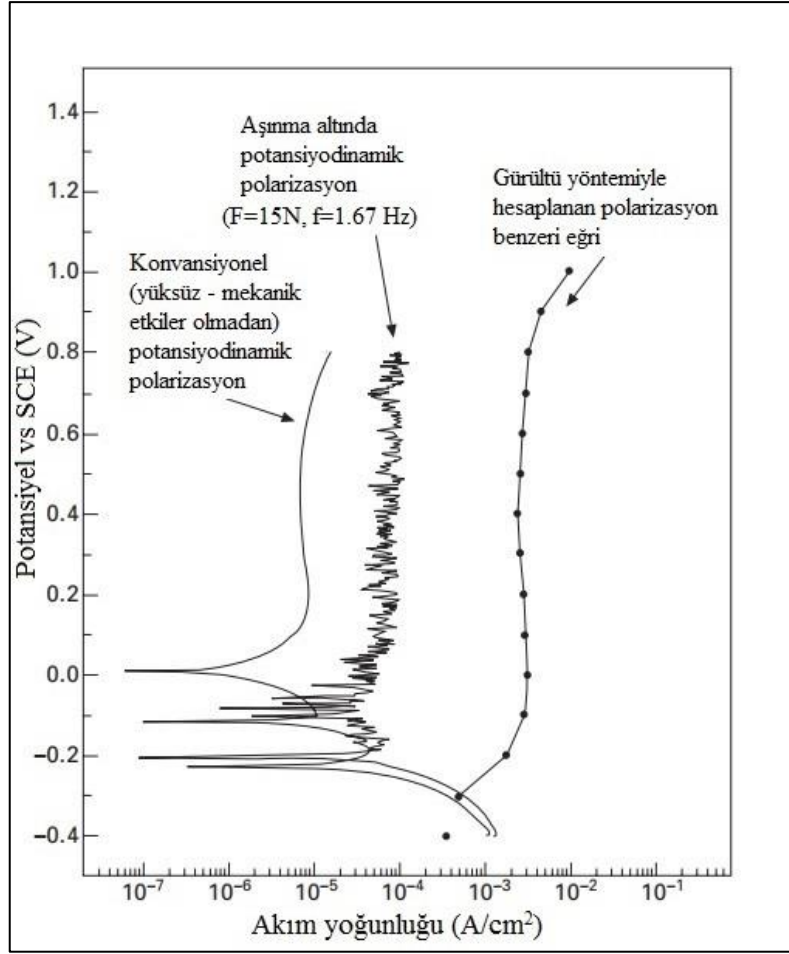
başlanmıştır. Elektrokimyasal tekniklerin tribolojik testlerle birleştirilmesinde iki yaklaşım kullanılmaktadır: Bunlardan biri, OCP altında kayma aşınmasının incelenmesi, diğeri ise dış akım kullanılarak kontrollü potansiyel altında kayma aşınmasının incelenmesidir. Bu iki yaklaşımın her birinin uygulanabilirliği ve sınırları konusunda bilgi sahibi olmak gereklidir.

5.5.1 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon (PDP) testleri incelenen metalin potansiyelinin akım yoğunluğuna karşı geniş bir aralıkta taranmasını izin vermektedir. Potansiyelin geniş aralıkta taranması malzemenin anodik ve katodik yapısı hakkında detaylı bilgi edinilmesini sağlamaktadır. PDP eğrilerinin elde edilmesiyle birlikte detaylı incelemeler için malzemeye uygulanacak anodik ve katodik potansiyellere karar verilebilmektedir. Bununla birlikte eğer incelenen metalde pasifleşme özelliği varsa pasif bölgenin başladığı ve bittiği potansiyel aralıkları PDP eğrileri yardımıyla tespit edilebilmektedir. Diğer yandan özellikle paslanmaz çelikler için çukurcuk korozyonunun başladığı eşik potansiyel değeri olan çukurcuk potansiyelinin de değeri konusunda bilgi edinilmektedir. Bu nedenlerden dolayı PDP eğrileri korozyon ve tribokorozyon çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

PDP testlerinde metal belirlenen katodik potansiyelden başlanarak anodik potansiyele doğru belli bir tarama hızında (mV/s) taranır. Tarama hızının değeri tarama işlemin süresini belirler.

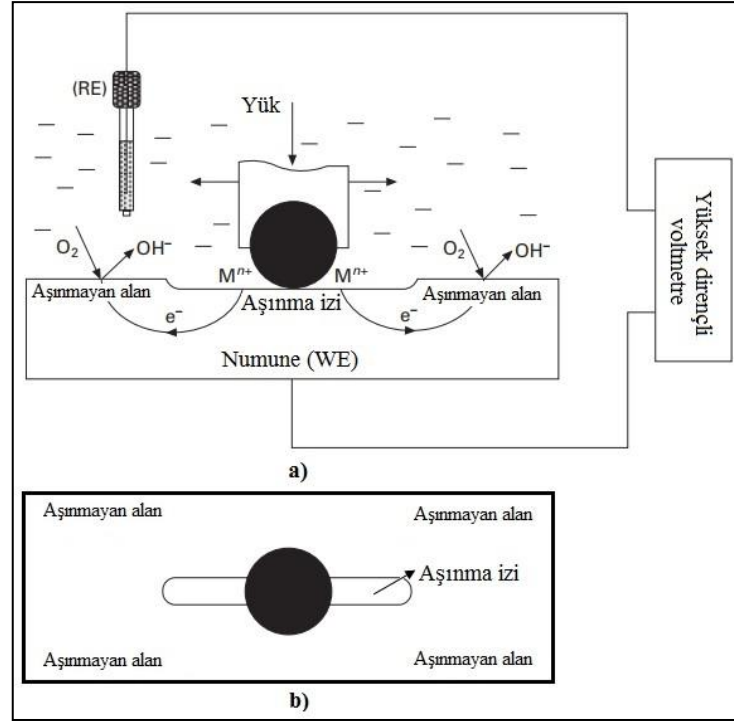
Tribokorozyon araştırmalarında aşınmanın anodik ve katodik polarizasyona etkilerinin gözlenmesi için yüksüz (korozyon şartları) ve yük altındaki (tribokorozyon şartları) PDP eğrileri karşılaştırılmaktadır. Şekil 5.13'te Garcia vd., (2001) tarafından AISI 316 paslanmaz çeliğin 0,5 M H₂SO₄ elektroliti içinde aşınma olmadan ve aşınma altında PDP eğrileri çıkarılmıştır. Elde edilen eğriler gürültü yöntemiyle hesaplanan polarizasyon benzeri eğriyle karşılaştırılmıştır. (-0,4)-(0,8) V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramalarında yük etkisiyle birlikte korozyon potansiyelindeki düşüş ve buna bağlı olarak akım yoğunluğundaki artış görülmektedir. Ayrıca aşınma etkisiyle birlikte akımda dalgalanmaların meydana geldiği de görülmektedir.



Şekil 5.13: AISI 316 çeliğin 0,5 M H₂SO₄ elektroliti içinde korozyon, tribokorozyon şartlarında ve gürültü ölçümü yöntemiyle elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (García vd., 2001).

5.5.2 Açık Devre Potansiyeli (OCP) Altında Aşınma

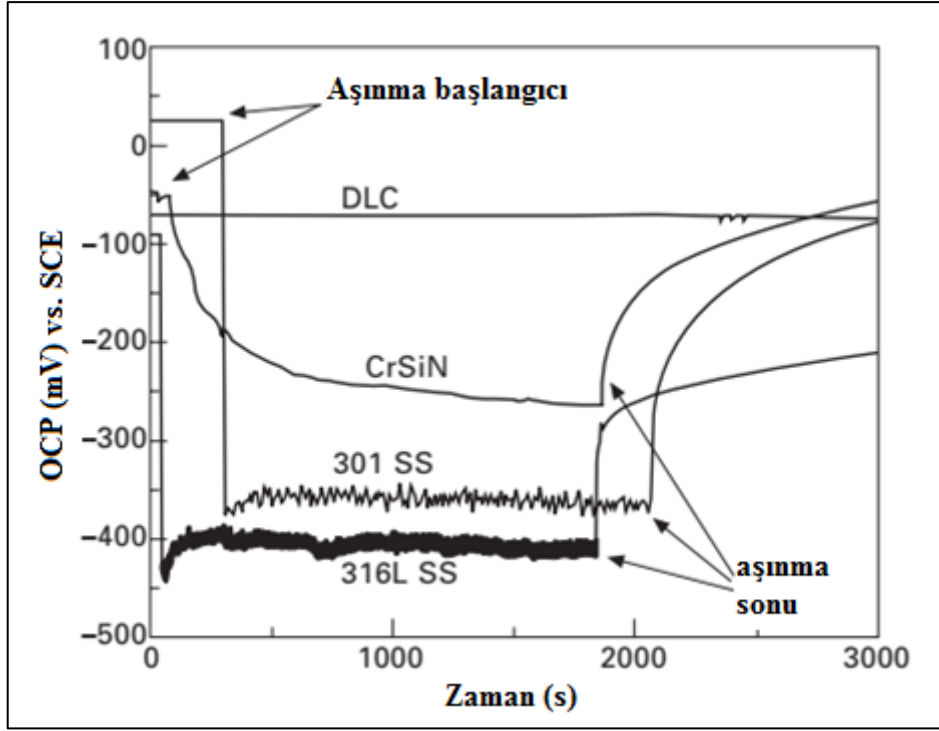
OCP, anodik ve katodik potansiyellerin numune/elektrolit ara yüzünde aynı anda gerçekleştiği, numunenin üzerinden herhangi bir dış akımın geçmediği doğal korozyon potansiyelidir. OCP elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi vermez, ancak bir metalin herhangi bir elektrolit içinde aktif ya da soy davranış gösterip göstermediği konusunda bilgi verebilir. Düşük bir OCP değeri malzemenin aktif çözülmeye yatkın olduğunun göstergesiyken, yüksek bir OCP malzemenin pasif olduğunu gösterir. Bu durum yüksek OCP'ye sahip bir malzemenin her zaman düşük elektrokimyasal etkinliğe sahip olduğu anlamına gelmez (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011). OCP altında aşınmada anodik ya da katodik herhangi bir potansiyel uygulanmaz, malzemenin doğal hizmet şartlarındaki durumu Şekil 5.14'teki gibi kaydedilir.



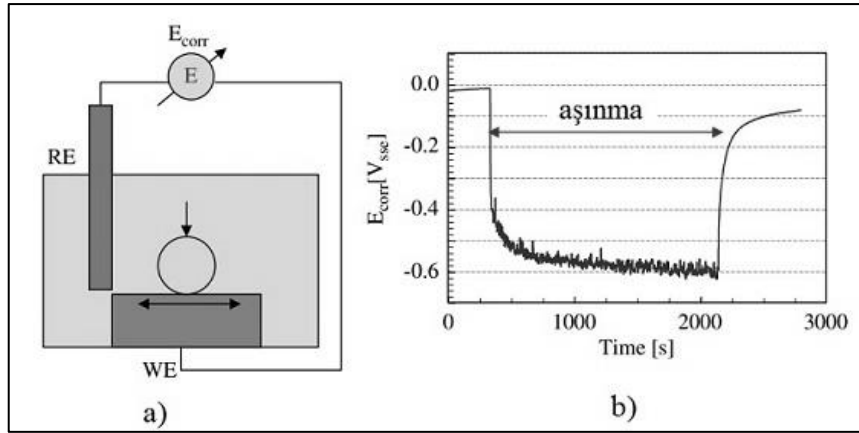
Şekil 5.14: Pasif metallerin açık devre potansiyelinin potansiyostatla ölçümü (a) sistemin önden görünüşü, (b) üstten görünüşü (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011).

Pasif metallerin sürtünme sırasındaki OCP değeri, aşınmış ve aşınmamış yüzey alanının içsel korozyon potansiyellerine, ilgili reaksiyonların kinetiğine ve anodik bölgelerin katodik bölgelere oranına bağlıdır (Şekil 5.14a,b) (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011).

Aşınma ve korozyon dayanımını artırmak için metallerin kaplanması yaygın bir uygulamadır. Kaplamaların tribokorozyon davranışlarının belirlenmesinde OCP altında gerçekleştirilen aşınmada potansiyeldeki değişim izlenebilmektedir. Şekil 5.15'te nitrürlenmiş AISI 301 çelik üzerine kaplanan CrSiN ve AISI 316L üzerine yapılan elmas benzeri kaplamanın (DLC-Diamond Like Coating) OCP altındaki tribokorozyon davranışları altlık malzemelerle birlikte araştırılmıştır (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011). Çalışmada OCP'nin kararlı hale gelmesinden sonra başlatılan aşınma ile birlikte OCP'lerde hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Benzer davranış Mischler (2008) tarafından Ti6Al4V alaşımı için yapılan çalışmada da ortaya konmuştur. Şekil 5.16b'ye göre aşınma etkilerinin başlamasıyla birlikte OCP'deki düşüş pasif oksit tabakanın bozulmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.15: AISI 301, 316L, CrSiN ve DLC kaplamaların açık devre potansiyelleri (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011).

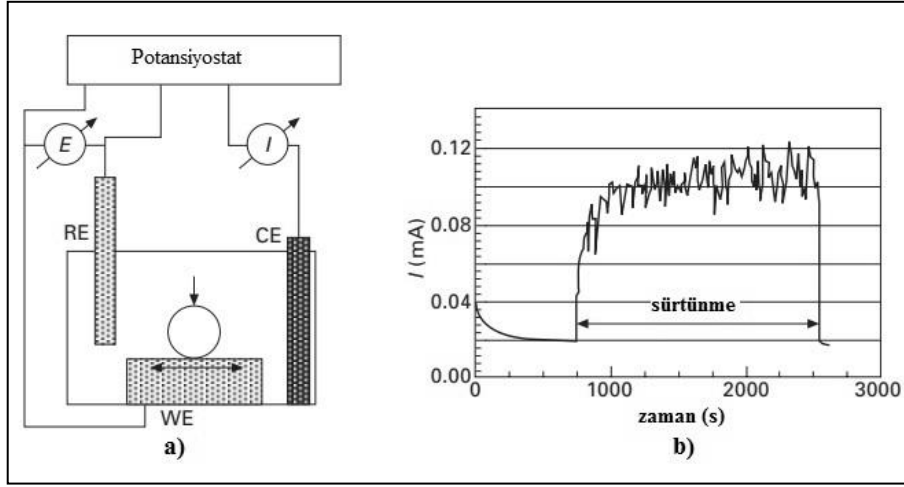


Şekil 5.16: Ti6Al4V alaşımın açık devre potansiyeli altında tribokorozyonu (a) ölçüm düzeneği, (b) potansiyel değişimi (Mischler, 2008).

5.5.3 Kontrollü Potansiyel Altında Aşınma

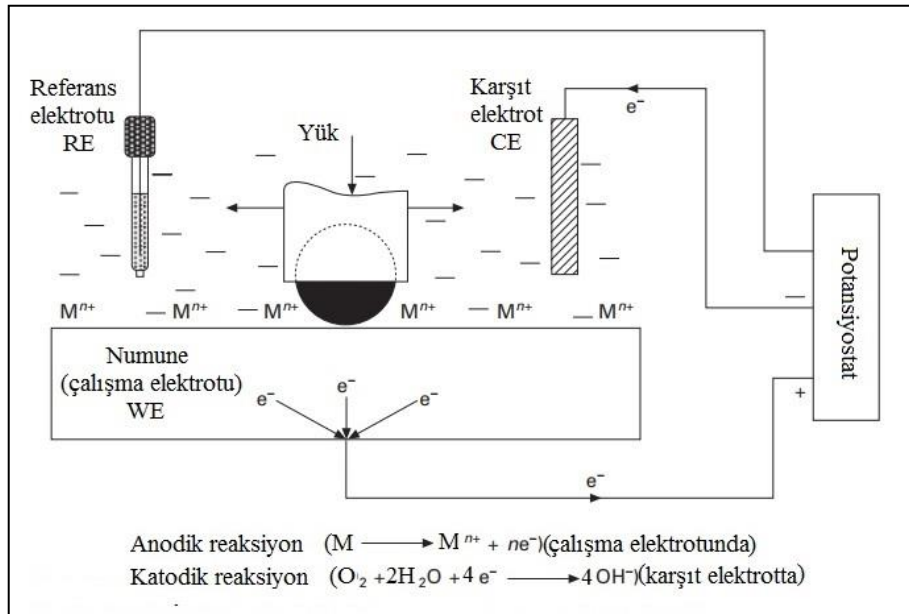
Kontrollü potansiyel altında aşınma testinde üç elektrotlu korozyon hücresindeki numuneye belirlenen bir potansiyel (E) uygulanır. Akım değerleri elektrokimyasal reaksiyonları değerlendirmek için aşınma testinin öncesinde, sırasında ve sonrasında ölçülür. Belirlenen potansiyelin ölçümü potansiyostat yardımıyla çalışma elektrotu ve referans elektrot arasında ölçülmektedir. Akım ise çalışma elektrotu ile karşıt elektrot

arasında ölçülmektedir (Mischler, 2008). Şekil 5.17’de belli bir potansiyel altında aşınma ile birlikte akımdaki değişim görülmektedir.



Şekil 5.17: Kontrollü potansiyel altında aşınma testi (a) tribokorozyon deney düzeneği (b) sabit potansiyelde akım değişimi (Mischler, 2008).

Aşınma ve korozyon arasındaki sinerjizmi belirlemek için potansiyostatik anodik polarizasyon altında aşınma testleri gerçekleştirilmektedir. İncelenen numune (çalışma elektrotu) Şekil 5.18’deki gibi korozif ortamda anodik yük altında aşınmaya maruz bırakılmaktadır. Bu esnada metal aktif çözünme ile elektronlarını kaybetmektedir.



Şekil 5.18: Potansiyostatik anodik polarizasyon testinde reaksiyonlar (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011).

Anodik potansiyel altında elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklı malzeme kaybı Faraday Yasasıyla (Eşitlik 14) ifade edilebilir:

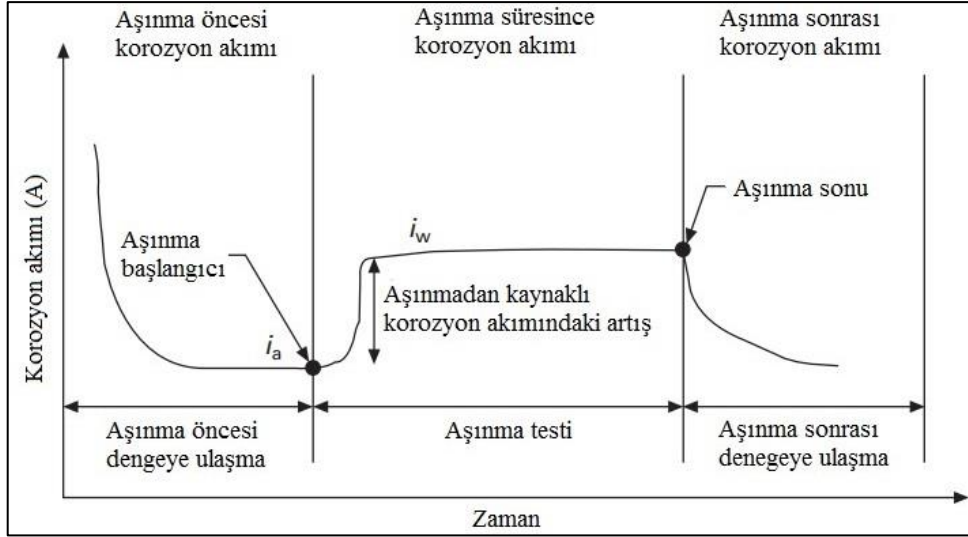
$$M = \frac{i_a \times M_a \times t}{n \times F} \quad (14)$$

Eşitlik 14'te, M (kg) okside olan metal miktarı, t(s) süre, i_a (A) anodik akım, M_a (kg/mol) atomik kütle, n anodik reaksiyona dahil olan valans elektronlarının sayısı ve F (96500 C/mol) Faraday sabitidir. Saf metaller için n değeri genellikle bilinmektedir. Ancak alaşımlar için alaşımın içinde bulunan elementlerin tümünün oksidasyona uğradıkları kabulüyle stokiyometrik (tam oranlı) olarak hesaplanması gerekmektedir. n değeri Eşitlik 15'teki gibi hesaplanabilir. Eşitlik 15'de X_j ve n_j sırasıyla valans elektronlarının oranları ve sayısıdır.

$$n = \sum X_j n_j \quad (15)$$

Tribokorozyon testlerinden önce numunenin parlatılması, durulanması ve sonrasında ise hemen test elektrolitine daldırılması önerilmektedir. Daldırmadan sonra sabit bir OCP değerine ulaşılan kadar potansiyel izlenmektedir. Genel olarak bir saatlik bir süre potansiyelin yatışması için yeterli olmaktadır. OCP kararlı hale geldikten sonra korozyon yükü numunenin seçilmiş bir anodik potansiyele (E) polarize edilmesiyle uygulanmaktadır.

Potansiyostatik polarizasyon (sabit gerilim) sırasında anodik akım sürekli olarak izlenmektedir (Şekil 5.19). Akım, i_a ile gösterilen sabit bir değere ulaştığında, korozyon yüküyle birlikte aşınma testi başlatılmaktadır. Aşınma sırasındaki ölçülen anodik akım i_w ile gösterilmektedir. Şekil 5.19'a göre aşınma süresince akımda artış gerçekleşmiştir.



Şekil 5.19: Anodik polarizasyon testinde akımın zamanla değişimi (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011).

Toplam malzeme kaybı (M_{top}) anodik polarizasyon altında gerçekleşen aşınma testlerinin sonucunda Eşitlik 16'daki gibi ifade edilebilir:

$$M_{top} = M_{mek} + M_{kor} + M_{snj} \quad (16)$$

Eşitlik 16'da M_{mek} korozyon yokluğunda mekanik etkilerden kaynaklı malzeme kaybı, M_{kor} mekanik etkilerin varlığında korozyon kaynaklı malzeme kaybı ve M_{snj} ise aşınma ve korozyon arasındaki karşılıklı sinerjizmin malzeme kaybına katkısıdır. M_{snj} kendi içinde M_{m-k} mekanik etkilerle korozyondaki artış ve M_{k-m} korozyon etkisiyle mekanik aşınmadaki artış şeklinde iki kısma ayrılmaktadır. Bu durumda Eşitlik 16 aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$M_{top} = M_{mek} + M_{kor} + M_{m-k} + M_{k-m} \quad (17)$$

Eşitlik 17'deki her bir bileşenin toplam malzeme kaybına katkısı farklı tekniklerin birleştirilmesiyle belirlenmektedir.

Belli bir aşınma mesafesinde (l) seçilen anodik bir potansiyel altında (E) aşınma izinde ortaya çıkan toplam malzeme kaybı (M_{top}) genellikle optik ya da kontak profilometreler yardımıyla belirlenebilmektedir. Malzeme kaybının değerlendirilmesinde Faraday Yasalarının uygulanmasının mümkün olduğu durumlarda M_{kor} , korozyon kaynaklı

BÖLÜM 6

LİTERATÜR ÖZETİ

Tribokorozyon konusunu kapsayan bugüne kadar literatür derlemesi olarak hazırlanmış makaleler incelendiğinde,

- Landolt vd., (2001) tribokorozyon için elektrokimyasal yöntemler,
- Stack (2002) tribokorozyonda aşınma-korozyon haritaları,
- Landolt (2006) tribokorozyonun elektrokimya ve malzeme açısından değerlendirilmesi,
- Wood (2007) kaplamaların tribokorozyon davranışları,
- Mischler (2008) triboelektrokimyasal teknikler ve karşılaştırmalı açıklaması,
- Mathew vd., (2009) tribokorozyonun biyomedikal uygulamaları,
- Pokhmurs'Ky ve Dovhunky (2010), Elango (2014), Lopez vd., (2018) paslanmaz çeliklerin, Wang vd., (2015) nano kristal metallerin ve Wood (2017) denizcilik makine ve ekipmanlarının tribokorozyon davranışları üzerine çalışmalar yaptıkları görülmektedir.

Tribokorozyon farklı mekanik etkilerin elektrokimyasal ortamda bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu nedenle tribokorozyon çalışmalarında mekanik etkiler (aşınmanın türü) farklı tribokorozyon türlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Tribokorozyonun farklı türlerinin bulunması da literatürün sınırlandırılmasını gerektirmektedir. Literatür, tez çalışmasının odağı olan FBB nitrür esaslı seramik ince film kaplamaların ve çeliklerin kayma temaslı aşınma koşulları altında gerçekleşen tribokorozyon davranışları ile sınırlandırılmıştır.

Tribokorozyonun modellenmesi için birçok farklı araştırmacı çalışmıştır. Bu kapsamda Mischler ve Landolt (1998) pasif metallerin tribokorozyon davranışları ve sinerjistik etkilerinin modellenmesi için mekanizmalar önermiştir. Mischler (1998) tarafından önerilen teorik yaklaşımda elektrokimyasal ve mekanik karşılıklı etkileşimlerin tribolojik temas halindeki durumu modellenmiştir. Sunulan model ile aşınmanın hızlandırdığı korozyon durumuna malzeme ve tribolojik özelliklerin etkisi incelenmiştir. Önerilen teorik

model deneysel çalışmalarla doğrulanmıştır. Deneysel çalışmada H_2SO_4 (sülfürik asit) veya Na_2SO_4 (sodyum sülfat) çözeltisi içinde 4 mm çapında alümina pime karşı 0.78 cm^2 yüzey alanına sahip nikel, krom, paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarının tribokorozyon davranışları incelenmiştir. Deneysel 5 N yük, 5 Hz frekans altında 5 mm iz boyu oluşturacak şekilde ileri-geri hareket yapan pim-disk tribometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon taramalarında 2 mV/s tarama hızı kullanılmıştır. Sunulan model ve deneysel çalışmalar sonucunda aşınmanın korozyon veya korozyonun aşınma üzerindeki malzeme kaybını artırıcı etkisi pasif yüzey filmlerinin zarar görmesine bağlanmıştır. Pasif tabakanın zarar görmesi sonucunda ise hızlandırılmış korozyon çözünmesinin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Aşınma ürünlerinin ortaya çıkması ise aşınma izinde oluşan mikro çatlaklara atfedilmiştir. Benzer şekilde Bidiville vd., (2007) ve Diomidis vd., (2010) 5 N yük altında ve sülfürik asit içinde AISI 316 çeliğin alümina ve zirkonyaya karşı tribokorozyon davranışında pasif film tabakasının plastik deformasyon ve aşınmayı şekillendirdiğini tespit etmiştir. Bununla birlikte Henry vd., (2009; 2011) de AISI 316L çeliğin sülfürik asit içinde alüminaya karşı sürtünmesinde yeniden pasifleşme için yüksek kayma frekansı (0,9 ve 1,2 Hz) ve yükün olumsuz etkiler oluşturduğunu ve yeniden pasifleşmeye engel olduğunu belirlemiştir. Iwabuchi vd., (1992) tarafından yapılan çalışmada da SKD 61 çeliğin sodyum sülfat çözeltisi ve 10 N yük altında alümina bilyaya karşı 5 mm boyunca ileri-geri aşındırılmasında 200 ms hareket frekansının yeniden pasifleşme için yeterli süreyi tanımadığı belirlenmiştir.

Bir başka modelleme çalışması da Jiang vd., (2002) tarafından yapılmıştır. Çalışmada toplam malzeme kaybı ve aşınma-korozyon sinerjisinin belirlenebilmesi için sistemi etkileyen faktörlerin çoğunu içeren parametrik ifadeler türetilmiştir. Metallerin korozyon kayma koşullarındaki sürtünme aşınması ve sinerjistik etkisi için oluşturulan modele göre aşındırıcı ortamın varlığı iki temel nedenden dolayı malzeme kaybını ivmelendirmektedir. Bunlardan ilki, yerel korozyon atakları nedeniyle mikro çatlakların oluşumu, ikincisi ise ortamdaki aktif türler arasındaki kimyasal/elektrokimyasal etkileşimlerin mikro çatlak oluşumunu hızlandırmasıdır.

Jiang ve Stack (2006) tarafından yapılan çalışmada, gazlı veya sulu ortamlarda sürtünme aşınması sırasında aşınma kalıntılarının oluşum mekanizmaları ve reaktif türlerin rolleri tartışılmıştır. Ayrıca çalışmada korozyona karşı koruyucu tabakaların gelişimine çevrenin etkisi incelenmiştir. Önerilen mekanizmalara dayanarak, hem kuru hem de sulu ortamlarda

kayma aşınması için matematiksel modeller özetlenmiştir. Önerilen modellerin geçerliliği deneysel verilere karşı değerlendirilmiştir.

Tribolojik temas mekanizmaları tribokorozyon çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Stemp vd., (2003b) 5 N yük altında ferritik AISI 430 paslanmaz çeliğin sülfürik asit içindeki tribokorozyon davranışına temas geometrilerinin etkisini incelemiştir. Bu çalışmada seramik aşındırıcı pime karşı çelik plaka, çelik aşındırıcı pime karşılık seramik plaka ve çelik pime karşılık çelik plaka kullanılmıştır. Numeneler 5 mm iz boyunca aşındırılmıştır. Çalışma sonucunda aynı mekanik ve elektrokimyasal şartlar altında çelik-çelik temasındaki malzeme kaybının kaynaşmalı (adezif) aşınmadan dolayı en fazla olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde Salasi vd., (2015) çalışmalarında farklı temas mekanizmalarının malzeme kayıpları ve elektrokimyasal davranışta değişikliklere neden olduğunu ortaya koymuştur.

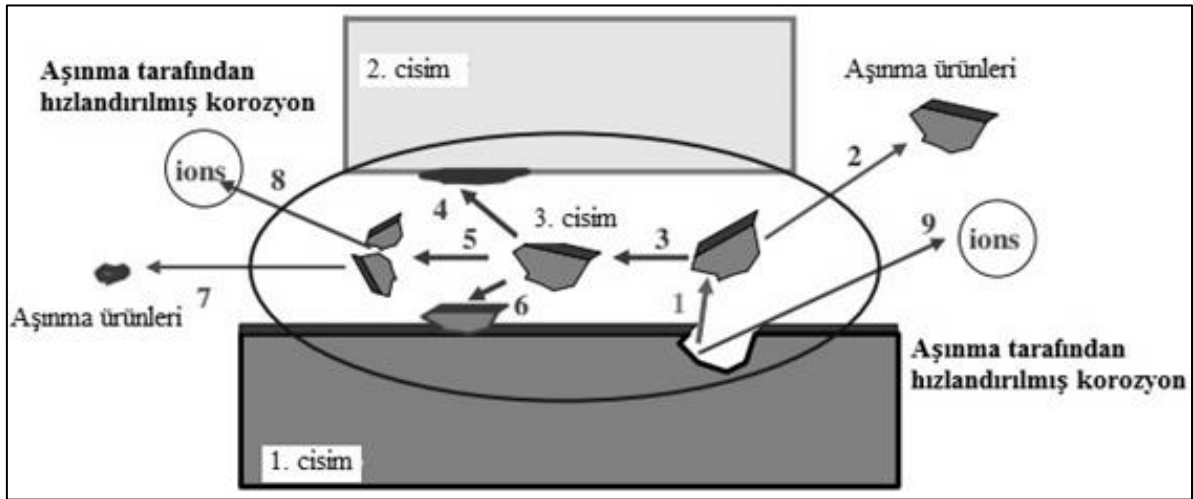
Yin vd., (2007) 810 °C sıcaklıkta 45 dakika boyunca östenitlenmiş AISI 1045 çeliğinin %3,5 NaCl (sodyum klorür) çözeltisi içinde deformasyon öncesi gerilme oranının aşınma-korozyon sinerjisi üzerindeki etkisini araştırmıştır. 400 s, 3 N yük ve 0,5 cm/s kayma hızında gerçekleştirilen çalışma sonucunda gerilme oranının artışıyla mikro çatlaklara bağlı olarak malzeme kaybının da arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada deformasyon öncesi gerilme oranının aşınma korozyon sinerjisinden önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir.

Tribokorozyon araştırmalarında aşınma ürünlerinin (üçüncü cisim) oluşumu ve malzeme kaybına olan etkisi önemli bir konudur. Bu kapsamda Mischler'in (1998) ortaya koyduğu teorik tribokorozyon modelinde aşınan yüzeyler arasında ortaya çıkabilecek üçüncü cisim etkisi ihmal edilmiştir. Bununla birlikte Landolt vd., (2004) tarafından daha sonra yapılan çalışmalarda malzeme akılarına dayalı ve üçüncü parçacıkların temas yüzeyinde oluşumu, dönüşümü ve aşınma bölgesinden tahliyesini dikkate alan bir çalışma yapılmıştır. Aşınma ortamındaki üçüncü cismin kendi özelliklerine bağlı olarak aşınan (birincil) malzemedan mekanik malzeme kaybını hızlandırabileceği tespit edilmiştir. Önerilen yaklaşımın yararlılığı, yazarların laboratuvarından örnekler ile gösterilmiştir. Benzer şekilde Mischler (2003) üçüncü cisim mekanizmasını tribokorozyonun elektrokimyasal mekanizmasıyla ilişkilendirmiştir. Deneysel sonuçlarla yapılan karşılaştırma sonucunda, önerilen yaklaşımın oksitlerin kimyasal dengesi, parçacık aşındırması, metal çözünme oranı, metal

sünekliliği, metal gevrekleşmesi gibi faktörlerin oksit filmleri ile nispi rolünün karşılaştırılmasına ve değerlendirilmesine imkan sağlamıştır.

Dearnley ve Aldrich-Smith (2004) asetat tampon elektrolit içinde asılı maddelerin (alümina nanopartiküller) üçüncü cisim davranışını farklı mekanik ve elektrokimyasal etkiler altında incelemiştir. Çalışmada artan yük ve elektrokimyasal potansiyelle aşınma miktarının arttığı tespit edilmiştir. Buna karşılık alümina nanopartiküllerin yağlayıcı etkisi nedeniyle sürtünme katsayısının nanopartikülsüz çözeltiliye göre %40-50 oranında bir azalmayı sağladığı tespit edilmiştir.

Üçüncü cisim mekanizmasıyla ilgili Misschler (2008) tarafından yapılan çalışmada ise pasif metaller için bir model önerilmiştir. Şekil 6.1’de sunulan modele göre karşıt cisim (aşındırıcı inert malzeme-ikinci cisim) aşınan malzemedan (birinci cisim) aşınma ürünlerini kopartır (1) ve sonrasında temas noktasından dışarıya çıkarır (2) veya üçüncü cisim olarak aşınma bölgesinin içine transfer eder. Üçüncü cisimler karşıt cisme (4) veya metale yapışabilir (6) ya da daha küçük parçalara ayrılabilir (5). Kritik boyuta ulaşan üçüncü cisimler aşınma bölgesinin dışına atılabilir (7). Korozyon, üçüncü cisimlerin parçalanması (8) ve birinci cisim üzerinden aşınma ürünlerinin sökülmesi (9) sırasında iki yerde meydana gelir.



Şekil 6.1: Pasif metaller için malzeme akışı ve reaksiyonlarını içeren tribokorozyon sistemi (Mischler, 2008).

Aşınma iz bölgesindeki üçüncü cisimler özellikle fiziksel özelliklerine bağlı olarak abrazif aşındırıcı gibi davranıp aşınmayı hızlandırabilmekte veya katı bir yağlayıcı gibi davranıp

sürtünme ve aşınmayı azaltabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı üçüncü cisimler tribokorozyon sistemlerinde kritik bir öneme sahiptir (Henry vd., 2009; Stojadinović vd., 2009).

Kayma temasındaki elektrokimyasal koşullar üçüncü cisimlerin oluşma oranı ve özellikleri hakkında bir fikir verebilir. Uygulanan potansiyelle aşınma izinde oluşan malzemenin uzaklaştırılmasında mekanik etkilerin rolü Henry vd., (2009), Jemmely (1999), Mischler vd., (2001), Stojadinovic vd., (2009) tarafından incelenmiştir.

Diomidis vd., (2009) bir elektrolit içine daldırılmış tek yönlü kayma temaslarında pasifleşme özelliği olan metalik malzemelerin duyarlılıklarını araştırmak için bir protokol önermiştir. Bu kapsamda sadece pasif olmayan metalik materyaller için geçerli olan ASTM G 119-04 (Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion) Standart Kılavuzunu tamamlayıcı bir çalışma yapılmıştır.

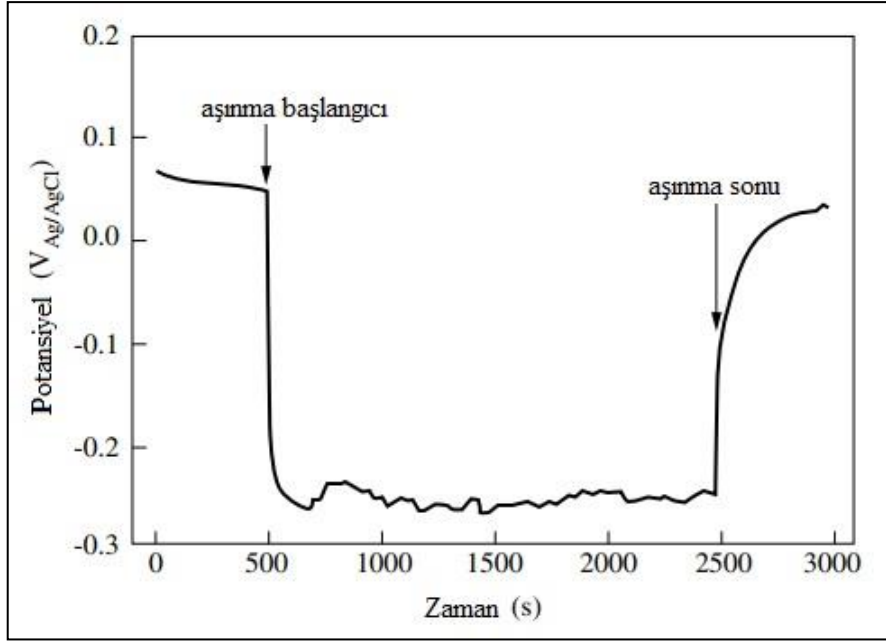
Bugüne kadar birçok araştırmacı tribokorozyon olgusunun elektrokimyasal kısmına odaklanmıştır. Elektrokimyasal potansiyelin aşınma üzerindeki etkisini anlamak tribokorozyon çalışmalarında önemli bir yere sahiptir. Konuyla ilgili olarak ilk çalışmalar aşınma ile potansiyel arasındaki ilişkilerin çözümlenmesi üzerine olmuştur. Naerheim ve Kendig (1985) Ni (200) metalin 1 M sodyum perklorat (NaClO_4) çözeltisi içinde alümina bilyaya karşı 9,8 ve 19,6 MPa yükler altındaki aşınmasına potansiyel değişiminin etkisini araştırmıştır. (-1,4) -(1,2) V potansiyel aralığında gerçekleştirilen çalışmada iyonik olarak iletken sıvılarda uygun elektrokimyasal potansiyellerle birlikte kayma aşınmasının kontrol edilebileceği ortaya konulmuştur. Benzer şekilde Hong ve Pyun (1991) tarafından yapılan çalışmada da 304L paslanmaz çeliğin sülfirik asit içindeki tribokorozyon davranışında uygulanan potansiyelle birlikte aşınan malzemenin yüzey özelliklerinde değişim olduğu tespit edilmiştir. Iwabuchi (1992) yaptığı çalışmada SKD 61 kalıp çeliğinin sodyum sülfat çözeltisi içindeki tribokorozyon davranışını, potansiyeli 200 mV'tan 600 mV'a kadar değiştirerek incelemiştir. Çalışmada artan potansiyelle birlikte aşınma bölgesinde çukurcuk oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda ise yüzey pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir.

Tribokorozyon reaksiyonlarında elektrokimyasal metotlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal teknikler aşınma esnasında potansiyelin geniş bir

aralıkta değiştirilmesine ve malzemenin korozyon şartlarında istenilen suni değişiklerin yapılmasına olanak sağlamaktadır (Landolt, 2006; Mischler, 2008). Farklı elektrokimyasal potansiyellerin uygulanmasıyla aşınma, oksit film tabakası oluşumu, anodik çözülme ve hidrojen oluşumu iyonik olarak iletken sıvılarda kontrol edilebilmektedir (Naerheim ve Kendig, 1985). Potansiyelin kontrol edilebilmesi korozyonun katodik koruma yöntemiyle kontrol alınmasını da sağlamıştır.

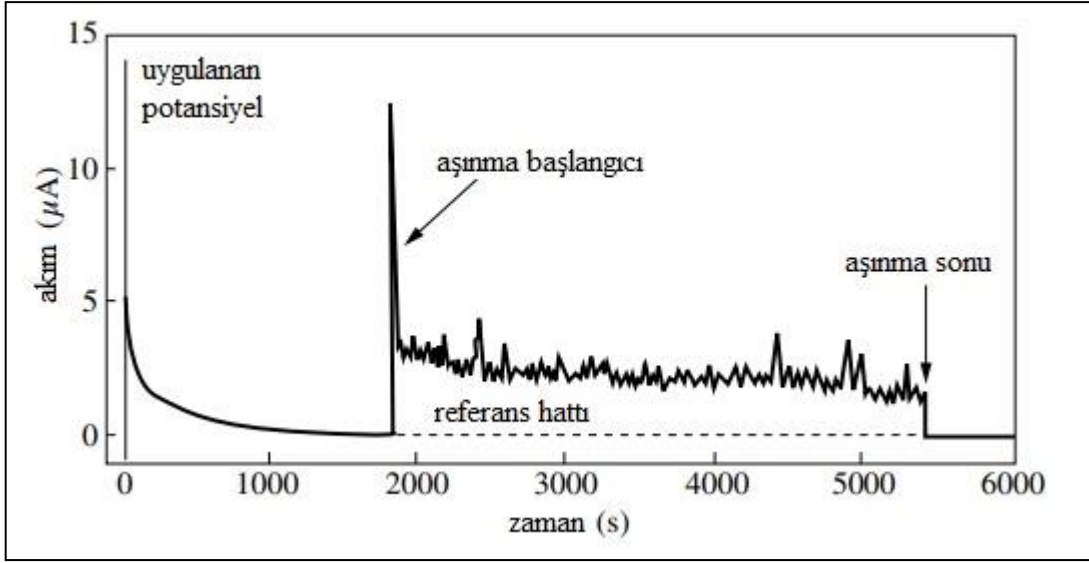
Tribokorozyon çalışmalarında kullanılan triboelektrokimyasal yöntemler Landolt vd., (2001), Ponthiaux vd., (2004), Landolt (2006), Mischler (2008) tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmalarda OCP, PDP ve EIS açıklanmış ve laboratuvar ortamında test edilmiştir. Bu yöntemlerden PDP ölçümleri, bir referans elektrota karşı ölçülen elektrot potansiyeli üzerine anodik veya katodik akımın bağımlılığını elde etmek için kullanılmaktadır. Malzemelerin aktif/pasif davranışı bu yöntemle farklı potansiyeller taranarak belirlenmektedir. Kayma temaslarında yüzey reaksiyonu ile indüklenen elektrokimyasal reaksiyon kinetikleri polarizasyon eğrileri kullanılarak ortaya çıkarılabilmektedir.

Malzemelerin doğal korozyon potansiyeli olarak tanımlanan OCP altındaki tribokorozyon davranışları da potansiyel ve akım yoğunluklarının sürtünme etkileriyle nasıl değiştii konusunda önemli bilgiler sağlamaktadır. Özellikle pasifleşme özelliği gösteren metaller ve alaşımların OCP'lerinin incelenmesi pasif tabaka davranışının belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Paslanmaz çelikler ve titanyum alaşımları gibi pasif metallerin açık devre potansiyelleri altında gerçekleşen aşınmalarında sürtünmenin başlamasıyla birlikte potansiyelde ani bir düşüş gözlemlenmektedir. Potansiyeldeki bu düşüş ince pasif oksit film tabakasının sürtünmeyle birlikte aşınma izi bölgesinde dağıtılması ve taze metal tabakasının elektrolitle temasından kaynaklanmaktadır (Azzi ve Klemberg-Sapieha, 2011). Landolt (2007) tarafından yapılan çalışmada potansiyeldeki bu değişim Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Aşınmanın korozyon potansiyeli üzerindeki etkisi (Landolt, 2007).

Landolt (2007) bu çalışmasında AISI 304 paslanmaz çeliğin alümina bilyaya karşı tribokorozyon davranışlarını 0,5 M NaCl elektroliti içinde incelemiştir. Çalışmada önce OCP kaydedilmiş, sonrasında ise aşınma başlatılmıştır. Aşınmanın başlamasıyla birlikte potansiyelde ani bir düşüş olmuştur. Aşınma sonlandırıldığında ise potansiyel tekrar hızlı bir şekilde açık devre değerine doğru yaklaşmıştır. Buradan da anlaşılacağı üzere pasif metallerde aşınmayla birlikte pasif oksit film tabakası bozulmakta, iz bölgesinde anodik çözülme artmakta ve potansiyel düşmektedir. Bununla birlikte aşınmanın akım değişimi üzerindeki etkisi de potansiyelin sabit tutularak incelenmesiyle mümkündür. Şekil 6.3'te Ti6Al4V alaşımının alüminaya karşı 0,9 w% NaCl çözeltisi içindeki anodik polarizasyonu ile akım değişimi gözlemlenmiştir. (0,5) V_[Ag/AgCl] sabit potansiyel altında yapılan deneyde aşınmanın başlamasıyla birlikte pasif tabaka dağılmış ve akımda artış gözlemlenmiştir (Landolt, 2007).

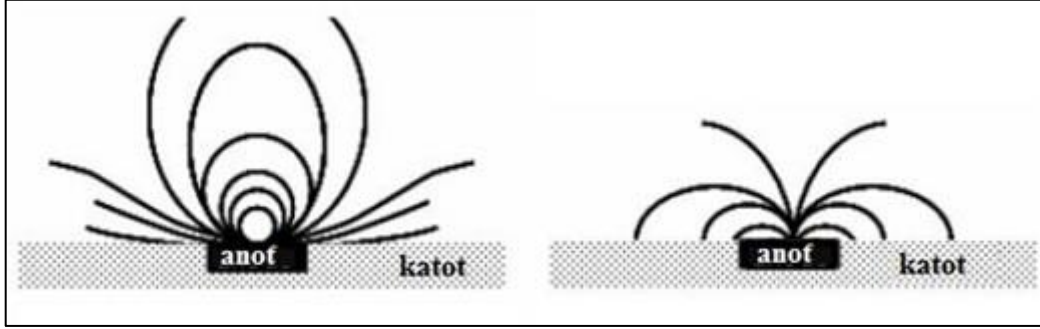


Şekil 6.3: Sabit potansiyel altında aşınmanın korozyon akımı üzerindeki etkisi (Landolt, 2007).

Kayma temaslı tribokorozyon şartlarında elektrokimyasal açıdan dikkate alınması gereken önemli hususlardan birisi de aşınma izi ile yüzeyin geri kalanı arasında ortaya çıkabilecek galvanik etkilerdir. Aşınma izindeki potansiyel ve akım dağılımlarının hesaplanması, aşınan ve aşınmayan yüzeyler arasında galvanik çiftin oluşturduğu malzeme kaybı riski hakkında yararlı bilgiler sağlayabilmektedir. Kaymalı temas eden yüzeylerdeki galvanik etki aktif bozunma modlarının anlaşılmasına da yardımcı olabilmektedir (Celis ve Ponthiaux, 2012). Numune yüzeyi üzerinde galvanik hücre oluşumu, elektrokimyasal potansiyel dağılımını indükler. Bu da büyük ölçüde aşınma izinde ve yüzeyin geri kalanında elektrokimyasal reaksiyonların hızını kontrol edebilir. Galvanik etkiler aşınma izinde ve geri kalan yüzeyde elektrokimyasal koşullarda radikal değişikliklere neden olabilir. Böyle bir durumda, pasif bir malzemenin yüzeyinin sınırlı bir kısmına uygulanan sürtünme, tüm yüzey üzerinde genel bir korozyona neden olabilir (Ponthiaux vd., 2004; Vignal vd., 2006). Buna ek olarak aktif metallerin kayma temaslı tribokorozyon şartlarında galvanik çift oluşumu iz bölgesinin katodik olarak korunmasına yol açabilir. Bu durumda aşınmayan bölge daha fazla korozyona maruz kalarak anot olarak davranmaktadır.

Metallerin pasif film tabakasının bozunumu lokal korozyon olaylarına neden olmaktadır. Özellikle çukurcuk, çatlak (aralık) ve stres korozyonu pasif malzemelerin tribokorozyon davranışlarında dikkate alınması gereken lokal korozyon türleridir. Lokal korozyon veya aşınma izi bölgeleri Şekil 6.4'te görüldüğü gibi anot olarak davranmakta ve yüzeyin geri

kalanı ile galvanik bir çift oluşturmaktadır (Celis ve Ponthiaux, 2012; Ponthiaux vd., 2012).



Şekil 6.4: Lokal korozyon ve aşınma izi ile geri kalan yüzey arasındaki galvanik etki (Celis ve Ponthiaux, 2012).

Oksit film büyümesi sırasında referans ve çalışma elektrotu arasında omik direnç düşüşü de tribokorozyon araştırmalarında dikkate alınması gereken önemli konulardan biridir. Omik direnç düşüşü elektrolitin iç direncinden kaynaklanmakta ve ölçülen korozyon değerlerini etkileyebilmektedir. Aşınma izi ile referans elektrot arasındaki omik dirençteki düşümler Jemmely vd., (2000), Lorenzi vd., (2016) tarafından araştırılmış ve bu durum başka çalışmalarda da dikkate alınmıştır (Mischler, 1998; Chen vd., 2014). Ölçümlerde omik direnç etkilerinin en az seviyeye indirilmesi için referans elektrot ile çalışma elektrotunun birbirlerine olabildiğince yakın konumlandırılması tavsiye edilmektedir.

Sıvı ortam (elektrolit) tribokorozyon sisteminin bir parçasıdır ve farklı tip ve özelliklerde olabilir. Viskozite, iletkenlik ve çözelti sıcaklıkları tribokorozyon araştırmaları için önem arz etmektedir. Bununla birlikte sertlik, plastisite, mikroyapı, kalıntılar, yüzey pürüzlülüğü, oksit film özellikleri, aşınma ürünleri, malzeme transfer özellikleri de önemli mekanik parametrelerdir. Landolt (2001) tribokorozyon araştırmalarında mekanik parametrelerle temas geometrilerinin elektrokimyasal davranışı etkilediğini ortaya koymuştur.

Tribokorozyon çalışmalarında aşınma ve kimyasal etkilerin güçlü etkileşimi, saf mekanik etkileri izole etmeyi zorlaştırmaktadır (Mischler, 2008). Jemmely vd., (1999) 0,5 M H₂SO₄ ve 1 M NaOH (sodyum hidroksit) çözeltileri içindeki AISI 430 ferritik paslanmaz çeliğin tribokorozyon davranışına uygulanan yük, potansiyel ve frekansın etkilerini incelemiştir. Çalışmada pasifleşme davranışında mekanik ve elektrokimyasal etkilerin karşılıklı etkileşimlerinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Sülfürik asit içinde pasif bölgedeki

elektrokimyasal metal kaybı uygulanan potansiyele güçlü bir şekilde bağlıken, alkali çözeltide bu etki gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte mekanik parametrelerin elektrokimyasal malzeme kaybına etkisi önceki çalışmalarla uyum içindedir.

Tribokorozyon sisteminde pasiflik davranışı önemli bir yer tutmaktadır. Pasif metallerdeki koruyucu oksit tabakanın aşınma etkileriyle birlikte bozulması korozyon oranında artışa neden olmaktadır (Mischler, 1998; García vd., 2001; Landolt, 2006; Wood, 2007). Pasif film tabakasının bozunumu korozyon potansiyelindeki değişim ya da anodik akım ölçümü ile gözlemlenebilmektedir (García vd., 2001). Potansiyostatik ya da potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri metallerin pasifleşme davranışlarını anlama konusunda önemli yöntemlerdir.

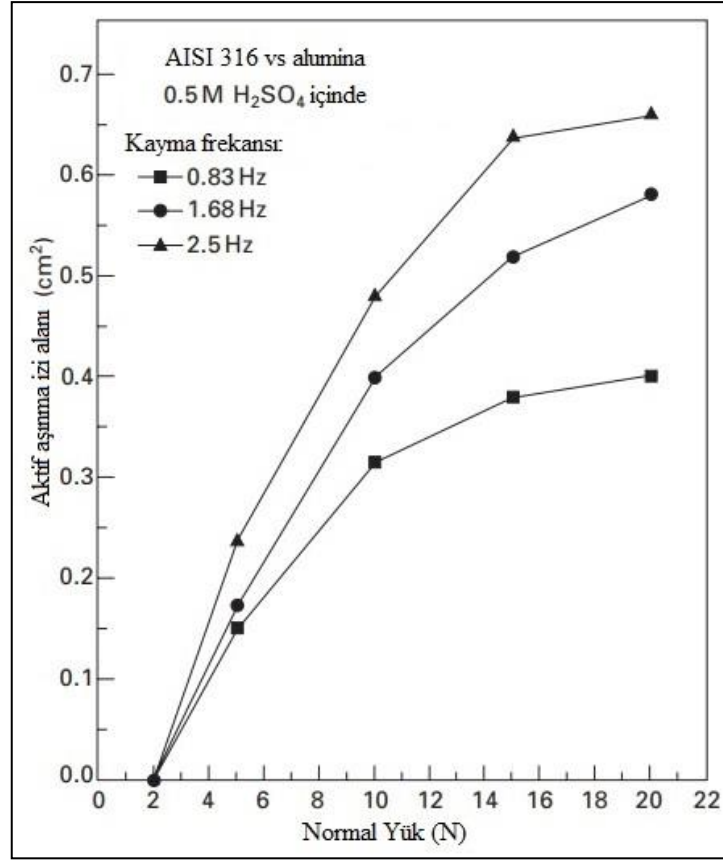
Kayma temaslı tribokorozyon şartlarında pasif film tabakasının oluşumu mekanik etkilerden önemli derecede etkilenmektedir. Landolt (2006)'ya göre aşınmadaki kayma hızı (frekansı) incelenen metalin pasif özellik göstermesi durumunda yeniden pasifleşme için belirleyici bir rol oynamaktadır. Eğer kayma hızı pasifleşme süresinden kısa olursa metal, yüzeyinde yeniden pasif tabakayı oluşturabilecek zamana sahip olamamaktadır. Bunun sonucunda da aşınma ve korozyon oranı, dolayısıyla da malzeme kaybı artmaktadır.

Mischler vd., (1999) tarafından pasif oksit filmlerin AISI 4340 karbon çeliğinin tribokorozyon davranışına etkisini anlamak için 2 N, 5 N ve 10 N yük altında alüminaya karşı NaOH ve borat çözeltisi (pH 8.4) içinde incelemeler yapılmıştır. Isıl işleme üç farklı sertlik (169, 395 ve 618 HV) derecesinde elde edilen numunelerin tribokorozyon davranışlarında pasif oksit film tabakasının etkili olduğu ve mekanik etkilerle bozulmaya uğradığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte pasif filmin kendini muhafaza ettiği durumlarda yüzeyi korozyon etkilerinden izole ettiği bildirilmiştir. Çalışmada AISI 4340 malzemeye uygulanan (-1,5) V katodik potansiyel altındaki tribokorozyon kaynaklı malzeme kayıpları pasif potansiyele (-0,65) V göre oldukça düşüktür. Bu durum katodik koruma nedeniyle malzeme kaybının sadece mekanik etkilerden oluşmasına bağlanmaktadır. Aynı çalışmada pasif filmin doğasını değiştirmek için borat çözeltilerine az miktarda kromat veya klorür eklenmiştir. Bu deneylerde bulunan mekanik hacim kaybı, çözeltilerin kimyasal bileşimi tarafından biraz etkilenirken, aşınma morfolojisi (bozunma modları) kuvvetli şekilde etkilenmiştir. Film kalınlığı ve bileşimi, yüzey analizi Auger Elektron Spektroskopisi (AES) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Analizler sonucunda pasif filmlerin varlığında solüsyonun yapısına bağlı olarak çelikte ya parçacık ayrılmasıyla ya da plastik akışla birlikte önemli yüzey çatlakları ve delaminasyonlar oluşmuştur

Jemmely vd., (2000) AISI 430 çeliğinin sülfürik asit içinde yeniden pasifleşme ve tribokorozyon davranışlarını incelemiştir. Çalışmada 45 MPa temas basıncı altında ve 5 Hz frekansta ileri-geri kayma hareketi yapan bir tribometre kullanılmıştır. Uygulanan dört farklı (-500, -250, 250, 500 mV) potansiyele göre akım yoğunlukları belirlenmiştir. Jemmely vd., (2000) aşınma izindeki pasif filmin oluşma kinetikleri ve omik direnç düşümlerini referans elektrota karşı belirleyen teorik bir model geliştirmiştir. Oluşturulan model genel olarak deneysel verilerle uyum içindedir. Bununla birlikte oluşturulan model aşınma izindeki üçüncü cisimlere ve temas bölgesindeki elektrokimyasal koşullara ait kısıtlı bilgi nedeniyle deneysel sonuçlardan kısmi sapmalar göstermiştir. Ayrıca çalışmada omik direnç düşümünün sadece elektrolit iletkenliğine değil, aynı zamanda deney düzeneğinin geometrisine yani kayan pim ve aşındırılan malzemenin şekline de bağlı olduğu belirlenmiştir.

Garcia vd., (2001) aktif aşınma izi alanı kavramını ortaya atmış ve aktif aşınma izi alanını pasif malzemelerin tribokorozyon davranışını araştırmanın bir yolu olarak önermiştir. Aktif aşınma izi alanı, kayma teması sırasında mekanik etkileşim nedeniyle geçici olarak pasif karakterini kaybeden aşınma yolunun bir parçasını temsil etmektedir. Çalışmada aktif aşınma izi alanındaki elektrokimyasal durumun anodik akımlardan saptanabileceği 0,5 M sülfürik asit çözeltisine daldırılmış AISI 316 paslanmaz çelik için gösterilmiştir. Aynı çalışmada 0,3 V gerilim, farklı frekans ve yükler altında aktif aşınma izi alanındaki değişim Şekil 6.5'teki gibi tespit edilmiştir. 2 ile 12 N yük aralığında yapılan testlerde aşınma izinde pasif tabakanın yeniden oluşabildiği tespit edilmiştir. Pasif tabakanın AISI 316 üzerindeki kalınlığı aktif aşınma izi alanından ve AISI 316 malzemenin elektrokimyasal tepkisinden 2–3 nm olarak elde edilmiştir. Aktif aşınma izi alanının kayma frekansı ve yük artışı ile birlikte arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.5: 0,5 M H₂SO₄ içinde AISI 316 çeliğin 0,3 V gerilim, farklı frekans ve yükler altında aktif aşınma iz alanındaki değişim (García vd., 2001).

Deniz suyu ortamındaki paslanma ve çukurcuk korozyonu oluşumunu anlamak için Tsutsumi vd., (2007) tarafından yapılan çalışmada AISI 304 paslanmaz çeliğe magnezyum klorür (MgCl₂) çözeltisi damlatılmıştır. Çalışmada Cl iyonu derişimindeki artışla birlikte korozyonun hızlandığı tespit edilmiştir. Bu çalışma Cl iyonlarının korozyon üzerindeki etkisini göstermesi bakımından önemlidir. Bir başka çalışmada ise AISI 304 paslanmaz çeliğin 0,5 M NaCl çözeltisi içerisindeki tribokorozyon davranışı Sun ve Rana (2011) tarafından belirlenmiştir. Sun ve Rana (2011) çalışmalarında kayma hızı ve yükün OCP'nin katodik kayması üzerinde önemli etkileri olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca sürtünme katsayısı, aşınma izi, toplam malzeme kaybı ve uygulanan potansiyel arasında kuvvetli korelasyonlar olduğu bulunmuştur. Çukurcuksuz genel korozyon ve düşük potansiyellerde aşınma izinde aşınmanın indüklediği korozyon baskındır. Bununla birlikte sinerjistik etkiler açısından aşınma izinin içinde çukurcukların oluştuğu durumda ve yüksek potansiyellerde ise korozyonun indüklediği aşınma daha baskın hale gelmektedir. Benzer sonuçlar Obadele vd., (2015) tarafından AISI 310 ve AISI 316 çeliğin %3,5 NaCl çözeltisindeki tribokorozyon davranışları için de elde edilmiştir. Ayrıca deniz suyu içinde

paslanmaz çeliklerde potansiyel artışıyla birlikte malzeme kaybında artış ve çukurcuk korozyonu oluşumu da söz konusudur (Zavieh ve Espallargas, 2016).

Çeliklerin tribokorozyon etkilerinden korunmaları için en sık başvurulan yöntemler ısı işlemler ve seramik ince film kaplamalardır. Kaplama öncesi ısı ön işlem uygulanmasının kaplama kalitesini, aşınma ve korozyon dayanımını artırdığı farklı araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Merl vd., 2013). Bu kapsamda ön işlemlili/işlemsiz nitrür esaslı seramik ince film kaplamaların tribokorozyon davranışları da farklı bilimsel araştırmalara konu olmuştur.

Kaplamaların altlık malzeme ile olan galvanik etkileşimi tribokorozyon çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Örneğin, anodik kaplamalar elektrolit içindeki karbon çeliklerini galvanik olarak koruyabilmektedir. Diğer yandan katodik kaplamalar ise gözenekler veya deformasyonlar sonucu kaplama tabakası delindiğinde çeliğin yüksek hızda korozyon çözülmesine neden olmaktadır. Galvanik etki aynı zamanda yüzeyin sürtünme değerlerine de etki edeceğinden kaplama-altlık ara yüzünde gerilimlerin ve aşınma miktarının artmasına da neden olmaktadır (Wood ve Wharton, 2011).

Dearnley ve Aldrich-Smith (2004) tarafından yapılan çalışmada AISI 316L üzerine kaplanmış CrN kaplamanın korozyonunun Cl iyonu derişimiyle hızlandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte kayma teması sırasında galvanik etkilerin oluşması yüzey pürüzlülüğünü artırmakta, bu da malzeme kaybının artmasına yol açmaktadır.

FBB CrN ve AlCrN kaplamaların tribokorozyon davranışları Mo ve Zhu (2009a) tarafından Si₃N₄ (silisyum nitrit) ve saf titanyum bilyalara karşı incelemiştir. CrN kaplama, normal aşınma koşulları altında AlCrN kaplamadan daha yüksek aşınma direnci sergilemiştir. Ayrıca CrN kaplama AlCrN kaplamaya göre saf titanyum bilyaya karşı kayarken temas yapışması açısından önemli ölçüde daha iyi bir performans göstermiştir. Çalışma sonucunda AlCrN kaplamanın titanyum karşıt malzemeye yüksek oranda yapışma eğiliminde olduğundan tribolojik uygulamalar için uygun olmadığı belirlenmiştir. Mo ve Zhu (2009b) bir başka çalışmalarında CrN, AlCrN ve AlTiN kaplamaların tribolojik oksidasyon davranışlarının aşınma üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmada AlCrN kaplamanın CrN kaplamaya göre yüksek sertlik üstünlüğü sağladığı belirtilmiştir. Tribokimyasal etkiler sonucunda CrN kaplamaların iz bölgesinde oluşan Cr₂O₃ (krom

oksit), AlTiN kaplamanın iz bölgesinde oluşan TiO₂ (titanyum oksite) göre daha üstün tribolojik özellikler sergilenmesini sağlamıştır.

Malzemelere ön işlem uygulanması aşınma ve korozyon davranışlarını olumlu yönde etkileyebilmektedir (Ekinci vd., 2013). De Frutos vd., (2010) AISI 304 malzemeye plazma nitrüleme ve aynı zamanda plazma nitrüledikten sonra CrN kaplama yaparak Hanks dengeli tuz çözeltisi içinde tribokorozyon davranışlarını incelemiştir. Çalışma sonucunda ön işlem geçirmiş malzeme ve kaplamanın malzeme kayıplarını azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca plazma nitrüleme sonrası yapılan kaplamaların çukurcuk korozyonunu da azalttığı belirlenmiştir.

Abusuilik ve Inoue (2013) tarafından yapılan çalışmada ise AISI D2 çeliği üzerine CrN kaplanmış, ara işlem olarak ise mikro kumlama, ark dağlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada CrN kaplamanın sülfürik asit içindeki korozyon davranışları incelendiğinde tüm ara işlemlerin korozyon dayanımını artırdığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde Keawhan vd., AISI 4140 çeliğe ısıl işlem uygulamış ve yağda su verdikten sonra CrN ile kaplamışlardır. Kaplanmamış altlık malzemenin de kullanıldığı çalışma %3,5 NaCl (2, 7 ve 10 pH) şartları altında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda CrN kaplamanın kaplanmamış numuneye göre daha iyi bir korozyon dayanımı sergilediği, çözelti pH'sının artması ile birlikte korozyon dayanımının yükseldiği, genel itibariyle ön işlemin olumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Bandeira vd., (2013) 10 N yük altında su verilmiş ve menevişlenmiş, plazma nitrülenmiş ve plazma nitrüledikten sonra CrN kaplanmış AISI 4140 çeliğin sürtünme ve aşınma davranışını silikon nitrit bilyaya karşı motor yağı, etanol yakıtı, ve etanol-yağ karışımında incelemiştir. Özellikle içten yanmalı motorlarda karşılaşılan bu sürtünme mekanizması, malzeme ve kaplama davranışlarının anlaşılması bakımından önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Çalışmada, kaplamalı numuneler kaplanmamış numunelere göre aşınma ve sürtünme değerleri bakımından çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca etanol yakıtı içinde gerçekleştirilen aşınma deneylerinde elde edilen sonuçlar kuru sürtünme durumundan daha iyidir. Etanol içinde plazma nitrüledikten sonra CrN kaplanmış numuneler en düşük, su verilmiş ve menevişlenmiş numuneler ise en yüksek sürtünme katsayısına sahiptir. CrN kaplanmış numunelerin düşük sürtünme katsayısı değerleri plazma nitrülenmenin kaplamayı desteklemesine ve kaplama yüzeyinde oluşan krom oksit tabakanın koruyucu ve

yağlayıcı özelliklerine bağlanmıştır. Diğer yandan etanol içinde en düşük malzeme kaybına plazma nitrülenmiş CrN kaplama, en yüksek malzeme kaybına ise su verilmiş ve menevişlenmiş AISI 4140 sahip olmuştur.

Shan vd., (2015) çalışmalarında AISI 316L paslanmaz çelik ve dört farklı nitelikteki CrN kaplamayla kaplanmış AISI 316L çeliğin triboelektrokimyasal davranışlarını WC (tungsten karbür) bilyaya karşı deniz suyu ortamında incelemiştir. Çalışma 5 N yük, 5 Hz frekans ve 5 mm strok boyunda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal taramalar 2 mV/s hızda, (-0,9) ile (0,5) V gerilimler arasında yapılmıştır. Çalışmada tüm CrN kaplamaların korozyon potansiyeli AISI 316L çelikten daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kaplamaların korozyon potansiyelinin daha düşük olması hemen hemen tüm tek katmanlı kaplamalarda oluşan küçük delikler gibi kaplama kusurlarının korozyon potansiyelini düşürmesine bağlanmıştır. AISI 316L malzemenin deniz suyundaki ortalama sürtünme katsayısı 0,3 civarında belirlenmiştir. Bununla birlikte CrN kaplamaya uygulanan işlem değişkenleriyle bu değer 0,18'e kadar indirilmiştir. CrN kaplanmış numuneler deniz suyu ortamında AISI 316L malzemeye göre çok daha iyi sürtünme ve aşınma değerleri vermiştir. CrN kaplama için delaminasyon şeklinde oluşan aşınma kusurlarında kaplamanın uygun şartlarda oluşmaması en büyük etken olarak gösterilmektedir. Çalışmada delaminasyon sonucunda oluşan mikro çatlakların azaltılmasına yönelik öneriler sunulmuştur. Bu öneriler kaplama kalınlığının artırılması için biriktirme bias voltajının artırılması, ara katman olarak CrN kaplamaya Cr iyonu eklenmesi şeklindedir. Bunlara ilave olarak kaplamada oluşabilecek çatlakların altlık malzemeye erişmesini engellemek veya lokal bir noktayla sınırlandırmak için çok katmanlı bir kaplama yapısı oluşturmanın da faydalı olacağı belirtilmiştir.

Shan vd., (2016) deniz suyu ortamında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada ise AISI 316L paslanmaz çeliğin tribokorozyon davranışlarını iyileştirmek için malzeme yüzeyini CrN ve CrSiN ile kaplamıştır. Çalışma 5 N yük, 5 Hz frekans ve 5 mm strok boyu, 2 mV/s tarama hızı ve (-0,9) V ile (0,5) V gerilimler arasında WC bilya kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonucunda AISI 316L malzemenin tribolojik özellikleri her iki kaplama ile artırılmıştır. Bununla birlikte CrSiN kaplamanın sertlik ve korozyon dayanımı AISI 316L ve CrN kaplamadan daha fazla olarak tespit edilmiştir. CrSiN kaplamadaki Si kaplamaya deniz suyu ortamında düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranı gibi katkılar sağlamıştır. Bu durum aşınma sırasında oluşan ve kaplama yüzeyine yağlama özelliği kazandıran Si(OH)_4 (silisik asit) oluşumuna bağlanmıştır.

Shan vd., (2016) yapay deniz suyu ortamında AISI 316L ve AISI 316L üzerine kaplanmış CrN kaplamanın tribokorozyon davranışını 6 mm çapında S_3N_4 bilyaya karşı 10 N yük, 2 Hz frekans ve 5 mm strok boyu değerlerinde incelemiştir. Araştırmacılar AISI 316L ve CrN kaplamanın triboelektrokimyasal davranışlarını açık devre, anodik ve katodik potansiyeller altında incelemiştir. AISI 316L üzerinde yapılan deneylerde aşınma süresinin artışıyla açık devre potansiyelinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum koruyucu pasif film tabakanın bozulmasına bağlanmıştır. Çalışmada katodik (-1) V gerilimden anodik (0) V gerilime doğru ilerlendiğinde hem AISI 316L hem de CrN kaplanmış numunelerde aşınma miktarının arttığı görülmüştür. Bununla birlikte CrN kaplamanın bu potansiyel aralığındaki tribokorozyon dayanımı AISI 316L malzemeye göre daha iyidir. (-1) V gerilim altında gerçekleştirilen deneylerde ise sadece mekanik aşınma gerçekleştiği, katodik korumanın tam anlamıyla ortaya çıktığı akım değerlerinin negatif olmasından anlaşılmıştır. (0,5) V gibi yüksek anodik potansiyelde ise mekanik kaynaklı aşınma kayıplarının etkisi azalırken korozyon kaynaklı kayıplar oldukça artmış, iz bölgesi içinde ve dışında çukurcuklar görülmüştür. Dolayısıyla da malzeme kayıpları bu potansiyelde özellikle çukurcuk korozyonu hasarları nedeniyle hem AISI 316L hem de CrN kaplanmış malzemede oldukça artmıştır. Shan vd., (2016) çalışmalarında ayrıca farklı potansiyeller altında sinerjistik etkileri de belirlemiştir.

Chen vd., (2016) AISI 304 paslanmaz çelik ve aynı malzemenin CrN kaplanmış örneklerinin 5 N yük altında 6 mm çapında alümina bilyaya karşı tribokorozyon davranışını %3,5 NaCl çözeltisinde araştırmıştır. Hava ortamında çok iyi bir aşınma, NaCl çözeltisi içinde ise çok iyi bir korozyon dayanımı sergileyen CrN kaplama, tribokorozyon dayanımı açısından aynı ölçüde başarılı sonuçlar vermemiştir. Çalışmada bu duruma delaminasyon sonucu oluşan mikro çatlakların içine sızan Cl iyonlarının neden olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca PDP testleri sonucunda CrN kaplamanın korozyon potansiyelinin AISI 304 paslanmaz çeliğe göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Yapay deniz suyu ortamında yapılan bir diğer çalışmada ise Ma vd., (2017) F690 çeliği ve aynı malzemenin tek katmanlı CrN ve çok katmanlı CrN/AIN kaplamalarının 5N yük altında 6 mm çapındaki ZrO_2 (zirkonyum dioksit) karşı tribokorozyon davranışlarını incelemiştir. Ma vd., (2017) çalışmalarında kaplamalar için potansiyel ve akım yoğunlukları değişkenleri altında çeşitli incelemeler yapmıştır. Deniz suyu ortamında ve OCP altında gerçekleşen kaymalı aşınmada F690 çeliğinin potansiyelinde kaymanın

başlamasıyla birlikte artış, akım yoğunluğunda ise azalma gözlemlenmiştir. Bu durum pasif özellik gösteren kaplamalarda tam tersi şekilde gerçekleşmiştir. Aktif malzemelerin tribokorozyon şartlarında açık devre potansiyelindeki artışın sebebi aşınma izinin katodik olarak korunması, geri kalan yüzeyin ise anodik çözülmeye korozyona uğramasıdır. Çalışmada uygulanan potansiyelin artışı ile tüm örneklerde aşınma kayıpları artmıştır. Altlık malzemeye korozif deniz suyunun ulaşmasını güçleştirmesi bakımından çok katmanlı CrN/AlN kaplama tek katmanlı CrN kaplamaya göre daha etkin tribokorozyon dayanımı sağlamıştır. Ayrıca CrN/AlN kaplamanın yoğunluğunun fazla olması nedeniyle CrN kaplamaya göre hem yüksek sertlik hem de üstün aşınma direnci sağlamıştır. CrN ve CrN/AlN kaplamaların (-0,8, -0,4, OCP, 0,2) V gerilimler altındaki tribokorozyon deneylerinde en yüksek ortalama sürtünme katsayısı değeri (-0,8) V gerilimde (yaklaşık 0,28) elde edilmiştir. (-0,8) V gerilimde F690 çeliğin ortalama sürtünme katsayısı diğer potansiyelerde elde edilenden daha düşük çıkmıştır.

Wilson ve Alpas (2000) çalışmalarında yüksek hız takım çeliği AISI M2 üzerine FBB yöntemiyle kaplanmış TiN kaplamanın atmosferik nem ve kaymalı aşınma şartlarındaki tribokorozyon davranışına yer vermiştir. Çalışma, TiN kaplamanın sabit nem şartları, düşük kayma hızı ve yüksek yüklerde tribokimyasal malzeme kaybına uğradığını ortaya çıkarmıştır. Kaplamadaki kayıplar artan hız veya yüklerle birlikte aşınma bölgesinde oluşan ısı artışına bağlanmıştır. Ayrıca bağıl nemin ve aşınma bölgesindeki partiküllerin artmasıyla birlikte aşınma miktarında da artış olmuştur.

Wu vd., (1999) çalışmalarında sertleştirilmiş ASP 23 takım çeliği üzerine kaplanmış TiN kaplamanın hava, saf su ve H₃PO₄ (fosforik asit) çözeltileri içindeki sürtünme ve aşınma davranışlarını incelemiştir. Çalışmada kayma hareketinin tek yönlü ve çift yönlü mekanizmaları incelenmiştir. TiN kaplamanın hem hava hem de su ortamında çift yönlü (ileri-geri/reciprocating) kayma aşınması altındaki sürtünme katsayısı, tek yönlü (dairesel/circular) hareket mekanizmasına göre düşük, aşınma miktarı ise daha fazla olarak tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada fosforik asitin tek ve çift yönlü kayma aşınmasında yağsız yağlama için potansiyel bir aday olduğu sonucuna varılmıştır. TiN kaplanmış ASP 23 çeliğinin H₃PO₄ içindeki tribokorozyon durumu De Wit vd., (2000) tarafından başka bir çalışmayla da desteklenmiştir. Benzer şekilde bu çalışmada da fosforik asidin yağlayıcı jel bir tabaka oluşturmasından kaynaklı sürtünme ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesine yaptığı katkı ortaya konmuştur.

Barril vd., (2001) tarafından AISI 420 (X20Cr13) çeliği üzerine kaplanmış TiN kaplamanın 6 mm alümina bilyaya karşı borat çözeltisi (pH 8,4) içinde tribokorozyon davranışları incelenmiştir. (-1,5)-(1,5) V gerilim değerleri arasında 5 mV/s tarama hızında yapılan potansiyel incelemelerde TiN kaplamanın korozyon potansiyeli AISI 420 malzemedenden yüksek çıkmıştır. Çalışmada farklı potansiyeller altında malzeme kayıpları değerlendirilmiştir. Malzeme kaybı en fazla katodik polarizasyon altında, en az ise pasif bölge içindeyken gerçekleşmiştir. Çalışmada pasif tabaka oluşumunun yağlayıcı ve koruyucu etki ile birlikte aşınma miktarını azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca OCP altında TiN kaplamanın ortalama sürtünme katsayısı 0,15 civarındadır. 0,5 ve 1,5 V anodik gerilimler altında gerçekleşen tribokorozyon deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntülerinden kaplama tabakasının büyük ölçüde deformasyona uğradığı belirlenmiştir.

Lyons vd., (1997) çalışmalarında yakıt enjektörlerinin metanol ile temasındaki aşınma ve korozyon davranışlarını incelemek için nitrürlenmiş AISI 4140 çeliğini FBB ve KBB yöntemleriyle TiN kaplamıştır. Metanol içinde plazma nitrürlü TiN kaplamaların sürtünme katsayılarının 0,09 ile 0,14 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Araştırma sonucunda kazımalı aşınma hasarı alsalar da nitrürlenmiş ve FBB yöntemiyle TiN kaplanmış numunelerin diğer kaplama yöntemlerine göre üstün tribokorozyon dayanımı sergilediği belirlenmiştir.

TiN kaplanmış AISI 316 çeliğinin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki tribokorozyon davranışı Quan vd., (2006) tarafından incelenmiştir. Quan vd., (2006) AISI 316 gibi pasif malzemelerin altlık malzeme olarak kullanılması durumunda elektrokimyasal gürültü yönteminin kaplamanın aşınma-korozyon özelliklerini belirlemede etkin bir yöntem olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir. Özellikle kaplamaların delaminasyon hasarlarının tespitinde elektrokimyasal gürültü ölçümü yöntemi etkin bir yöntem olarak önerilmektedir.

AISI 304 ve WC sement karbür üzerine kaplanan TiN ve TiCN kaplamaların distile su ve yapay deniz suyu ortamındaki tribokorozyon davranışları Shan vd., (2013) tarafından çalışılmıştır. Tüm kaplamalar çelik malzemeye göre daha düşük sürtünme katsayısı ve malzeme kaybı sergilemiştir. Çalışmaya göre TiN ve TiCN kaplamaların sürtünme katsayıları atmosfer şartlarına göre hem distile suda hem de yapay deniz suyunda daha düşüktür. Diğer yandan aşınma kayıpları ise yapay deniz suyunda Cl iyonlarından kaynaklı olarak hava ve distile su ortamlarına göre daha fazladır. Ayrıca çalışma sonucunda TiCN

kaplamanın tribokorozyon özelliklerinin diğerlerine göre daha üstün özellikler sergilediği belirlenmiştir.

Literatür genel olarak değerlendirildiğinde kayma temaslı tribokorozyon araştırmalarının özellikle pasif metaller ve FBB yöntemiyle kaplanmış pasif metaller üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında ise literatürün genişletilmesi ve karşılaştırmalı değerlendirmelerin yapılabilmesi için aktif (AISI 4140), pasif (AISI 316) malzemelerin ve plazma nitrürlü/nitrürsüz FBB kaplamaların (CrN, TiN, AlTiN) tribokorozyon davranışları incelenmiştir. Bununla birlikte aşağıda belirtilen konularda literatüre özgün katkılar yapılmıştır:

- i. AISI 4140 altlık malzeme üzerine plazma nitrürlü/nitrürsüz CrN, TiN ve AlTiN kaplamaların deniz suyu ortamındaki tribokorozyon davranışları ilk kez çalışılmıştır.
- ii. Deniz suyu ortamında yapılan tribokorozyon çalışmalarının neredeyse tamamında yapay deniz suyu kullanılmıştır. Bu çalışmada ise içeriği ICP-OES yöntemiyle karakterize edilmiş, NaCl oranı %2,38 olan doğal deniz suyu kullanılmıştır. Bu da literatürden farklı olarak deney şartlarının gerçeğe daha yakın simüle edilmesine katkı sağlamıştır.
- iii. ICP-OES yöntemiyle açık devre potansiyeli altındaki tribokorozyon deneylerine ait elektrolit içerikleri incelenerek kaplamaların ve karşıt cismin aşınma davranışı ve malzeme kayıpları konusunda tespitler yapılmıştır. Buna ek olarak elektrolit içeriğinden kaplamalarda oluşan hasarların altlık malzemeye erişip erişmediği konusunda da çıkarımlar yapılmıştır. Ayrıca kullanılan bu yöntemle plazma nitrüleme işleminin kaplamaların sertlik değerlerine olan etkisi konusunda da çıkarımlar yapılmıştır.
- iv. Mevcut çalışmalarda FBB kaplamaların tribokorozyon davranışlarının belirlenmesinde genellikle kullanılan yük değeri 5 N'dur. Bu çalışmada da literatürle kıyaslama yapılabilmesi açısından 5 N yük değeri uygulanmıştır, ancak bununla birlikte 2,5 N yük değeri de kullanılarak düşük yük değerlerinde nitrür esaslı seramik ince film kaplamaların tribokorozyon davranışlarının anlaşılmasına katkı sağlanmıştır.
- v. Literatürden daha geniş bir aralıkta (-1 V - 2 V arasında) potansiyodinamik taramalar yapılmış ve literatürden farklı sabit gerilimler kullanılmıştır.

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Malzeme ve Numune Hazırlama

Bu çalışmada pervane şaftı, krank şaft, deniz sondajı ağırlık borusu, piston rotu, dişli ve çeşitli gemi makine parçalarının yapımında kullanılan AISI 4140 krom-molibden (ıslah) çeliği kullanılmıştır. AISI 4140 malzemenin plazma nitrülenmiş ve nitrülenmemiş örneklerine FBB yöntemiyle CrN, TiN ve AlTiN kaplanmıştır. Numunelerin farklı yük (2,5 N ve 5 N) ve potansiyeller (-1 V, OCP ve 0,3 V) altında alümina bilyaya karşı kayma teması doğal deniz suyu ortamında gerçekleştirilerek tribokorozyon davranışları AISI 316 paslanmaz çelik ile karşılaştırılmıştır.

AISI 316 ve AISI 4140 ıslah çeliğinden Ø20 mm ebatında silindirik mil alınmış ve hidrolik testere tezgahında Ø20x10 mm ebatlarında diskler şeklinde dilimlenmiştir. Numunelere torna tezgahında Ø20x9 mm ebatlarına kadar alın tornalama yapılmıştır. Sonrasında ise numunelerin alın yüzeyleri sırasıyla 320, 800 ve 1200 kum SiC (silisyum karbür) zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalama işlemine tabi tutulan numuneler, numune parlatma cihazında 3 µm elmas süspansiyon, 3 µm kadife keçe ve su bazlı kaydırıcı kullanılarak ıslak ortamda yüzey parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama ve parlatma işlemlerinin tüm aşamalarında numune yüzeyleri etil alkol ile yıkanarak temizlenmiştir. AISI 316 ve altlık malzeme AISI 4140'a ait kimyasal bileşim Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: AISI 4140 ve AISI 316 malzemenin ağırlıkça elementsel bileşim oranları.

Elementsel Ağırlık Bileşim Oranları (% wt)								
Malzemeler	C	Cr	Mn	Si	Mo	S	P	Ni
AISI 4140	0,38-0,45	0,90-1,20	0,50-0,80	0,15-0,40	0,15-0,30	0,035	0,035	-
AISI 316	0,08	16,0-18,0	2,0	1,0	2,0-3,0	0,030	0,045	10,0-14,0

7.2.Ön İşlemler ve Kaplama

Parlatma işlemi sonrası ve kaplama öncesinde AISI 4140 numunelerin yarısına plazma nitrüleme işlemi uygulanmıştır. Numunelerin geri kalan yarısına ise karşılaştırma yapabilmek amacıyla plazma nitrüleme uygulanmamıştır. Nitrüleme işleminin ardından oluşan beyaz nitrür tabakasının temizlenmesi için numuneler parlatma cihazında 3 µm elmas süspansiyon, 3 µm kadife keçe ve su bazlı kaydırıcı kullanılarak 3'er dakika süre ile yüzey parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatma işlemi sonrasında numune yüzeyleri etil alkol ile yıkanarak temizlenmiştir. Plazma nitrüleme işlemi 480 °C sıcaklıkta, 10 saat süreyle, 3/1 azot/hidrojen oranında ve 2,5 mbar vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Numune yüzey hazırlama ve plazma nitrüleme işlemleri Er-Mir Ltd. Şirketi'nde yaptırılmıştır.

Kaplama öncesi numunelerin yıkanması, ultrasonik yıkama cihazında (FISMET marka) iki kademeli olarak ultrasonik alkali deterjan (NGL marka) kullanılarak yapılmıştır. Birinci banyo işleminde 12,5 pH değerinde Rodaweg Extra deterjan kullanılarak numuneler 4 dakika süreyle 60 °C sıcaklıkta ultrasonik yıkama işlemine tabi tutulmuş, ikinci banyo işleminde 9,5 pH değerinde Galvex 17:30 sup deterjan kullanılarak 7 dakika süreyle 60 °C sıcaklıkta ultrasonik yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yağ alma adımlarından sonra musluk suyu ile 30'ar saniye durulama yapılmıştır. Bu işlemler sonrasında 3 ayrı haznede arı su ile (30 saniye x 3 kez) durulama yapılmıştır. Azot ile suyun yüzeylerden süpürülmesi işlemini takiben en son olarak nemi alınmış sıcak hava ile kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. AISI 4140 malzemedeki hazırlanan numunelerin üzerine katodik ark buhar biriktirme yöntemi kullanılarak CrN, TiN ve AlTiN kaplamalar yapılmıştır. Kaplama işlemleri Ionbond Tinkap Ltd. Şirketi'nde yaptırılmıştır.

Biriktirme odasının temizlenmesi yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak yapılmıştır. Sonrasında ise ana malzeme ile yüksek ticari saflıktaki katotlar arasında oluşturulan iyon buharının bombardımanı yardımıyla ana malzemenin yüzeyi kaplanmıştır. Kaplama işlemleri Hauzer marka RTC 850 kaplama cihazında yapılmıştır. Her kaplama öncesinde ön ısıtma ve numune yüzey temizliğinin sağlanması için numune yüzeylerine iyon bombardımanı yapılmış ve ardından kaplama işlemine geçilmiştir. İyon bombardımanı işlem değişkenleri Tablo 7.2'de, kaplama işlem değişkenleri ise Tablo 7.3'te sunulmuştur.

Tablo 7.2: Numune yüzeyi iyon bombardımanı değişkenleri.

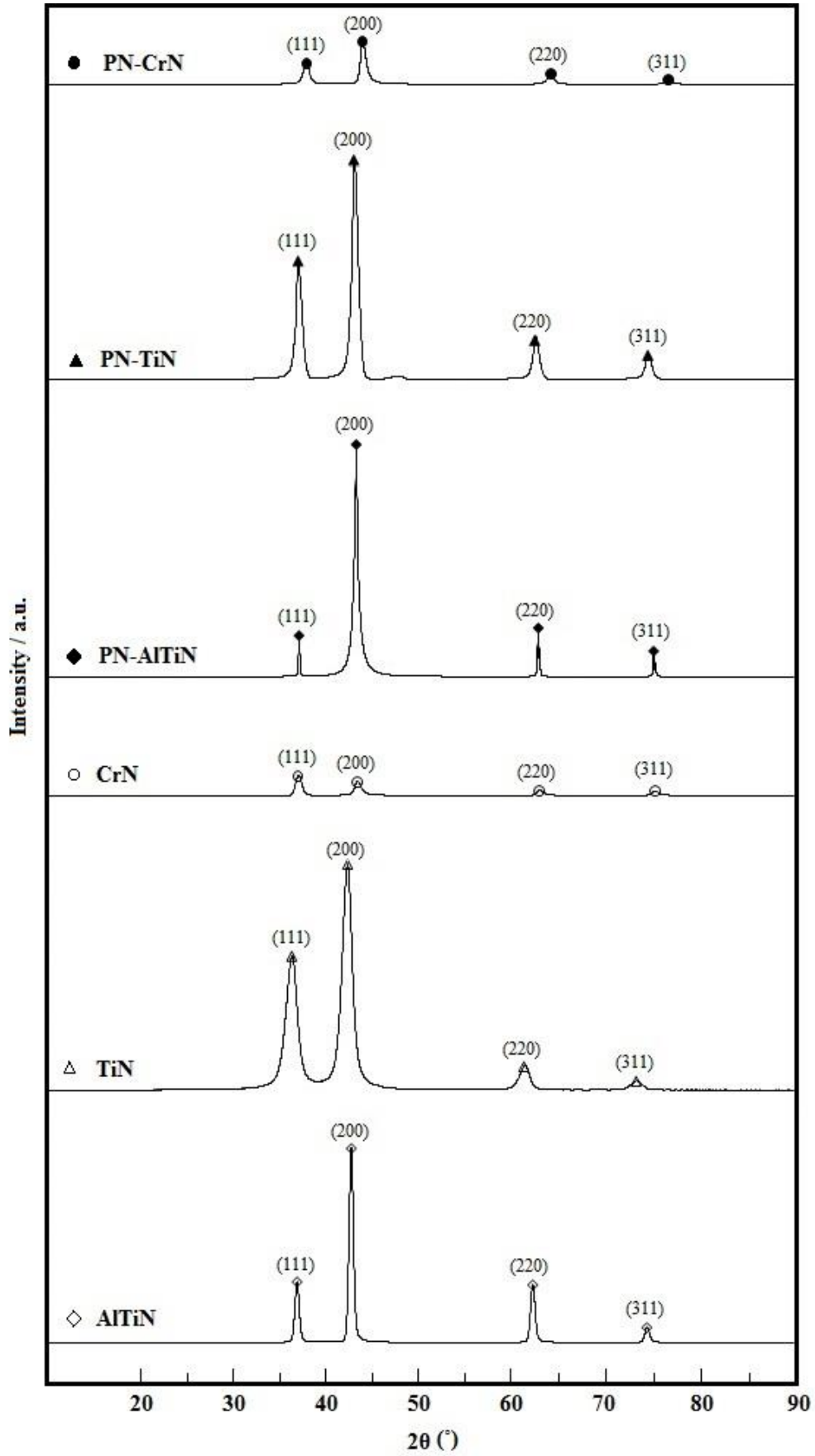
Değişkenler	CrN Kaplama	TiN Kaplama	AlTiN Kaplama
Kısmi gaz basıncı	2×10^{-2} mbar	$1,2 \times 10^{-2}$ mbar	2×10^{-2} mbar
Gaz ortamı	N ₂	N ₂	N ₂
Buharlaştırıcı katot akımı	60 A	60 A	60 A
Bias voltajı	700 ve 800 V DC	700 ve 800 V DC	700 ve 800 V DC
Bombardıman süresi	16 dakika	15 dakika	16 dakika

Tablo 7.3: Numune kaplama işlemi değişkenleri.

Değişkenler	CrN Kaplama	TiN Kaplama	AlTiN Kaplama
Katot akımları	70 A	70 A	70 A
Bias voltajı	50-60 V DC	50-60 V DC	50-60 V DC
Katot sayısı	6	6	8
Süre	1,5 saat	1 saat	1 saat 10 dakika

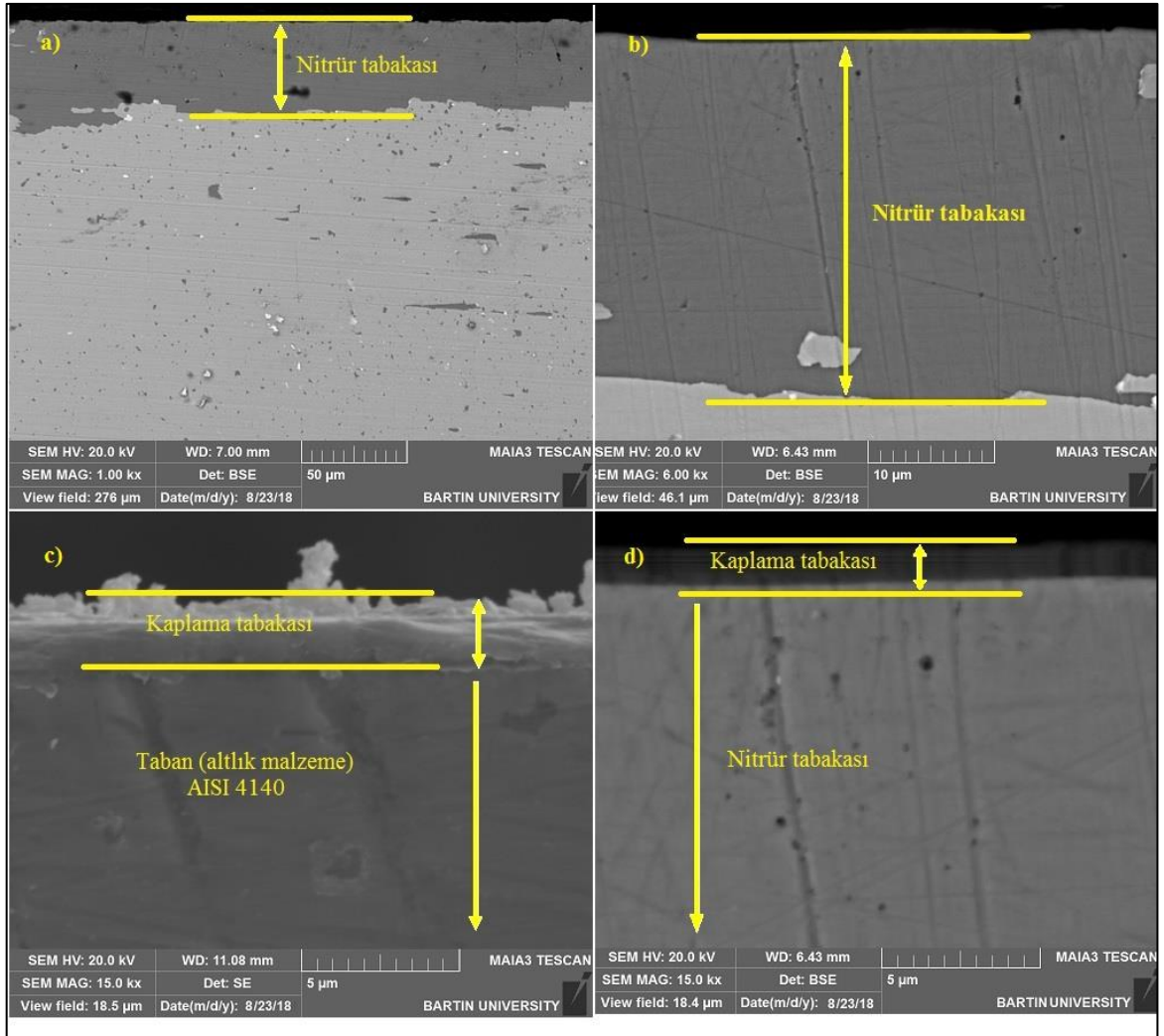
7.3.Karakterizasyon

Kaplamaların oluşturdukları kristal fazların atomik dizilimlerini anlamak için X Işınlı Difraktometresi (XRD) yöntemiyle incelemeler yapılmıştır. XRD cihazından (RIGAKU marka SmartLab model) elde edilen X ışınları kırınım profilleri ve yansıma açıları Şekil 7.1'de görülmektedir. Yansıma açıları birbirlerine oldukça yakın değerdedir. Oluşan faz yapıları (111), (200), (220) ve (311) şeklinde olup yüzey merkezli kübik yapıdadır.



Şekil 7.1: Tüm kaplamalara ait XRD analiz sonuçları.

Kaplama kalınlıklarını tespit etmek için her kaplama türünde birer numune kesilmiş, kesildikten sonra bakalite alınarak zımparalanmıştır. Kesitleri hazırlanan örnekler Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) (TESCAN marka MAIA3 XMU model) incelenmiştir. Böylece ortalama kaplama kalınlıkları belirlenmiştir. Kaplama kalınlıkları ve nitrüleme sonrası nitrür tabakasının kalınlıklarına ait SEM mikrograf örnekleri Şekil 7.2’de verilmiştir. Ortalama nitrür tabakası kalınlığı 50-60 μm , kaplama kalınlıkları ise 2-3 μm seviyesindedir.



Şekil 7.2: Nitrüleme ve kaplama karakterizasyonu (a) nitrüleme sonrası nitrür tabakasının görünümü, (b) nitrür tabakasının yakın görünümü, (c) ön işlemsiz CrN kaplama, (d) nitrüleme sonrası AlTiN kaplama.

Hazırlanan plazma nitrülenmiş FBB biriktirmeli numunelerin yüzey sertlikleri Heckert Vickers-Brinell sertlik ölçme cihazı (Qness marka – Q10M modeli) kullanılarak 3 kez

tekrarlanarak ölçülmüştür. Vickers mikro sertlik ölçüm parametreleri Tablo 7.4'te yer almaktadır.

Tablo 7.4: Plazma nitrülenmiş kaplamaların Vickers sertlik ölçüm değerleri.

HV 0,05	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama
CrN	1105	1023	1133	1087,0
TiN	765	812	842	806,3
AlTiN	940	882	835	885,6

Deneyselerde kullanılan doğal deniz suyunun içeriğinde bulunan önemli element ve bileşikler 100 ml örnek üzerinden İndüktif Eşleşmiş Plazma ve Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) yöntemiyle belirlenmiştir. Analizler sonucunda deniz suyunun tuzluluk (NaCl) oranı %2.38 olarak tespit edilmiştir. Deneyselerde kullanılan doğal deniz suyu içeriğindeki önemli element ve bileşikler Tablo 7.5'de sunulmuştur.

Tablo 7.5: Deneyselerde kullanılan doğal deniz suyu içeriği.

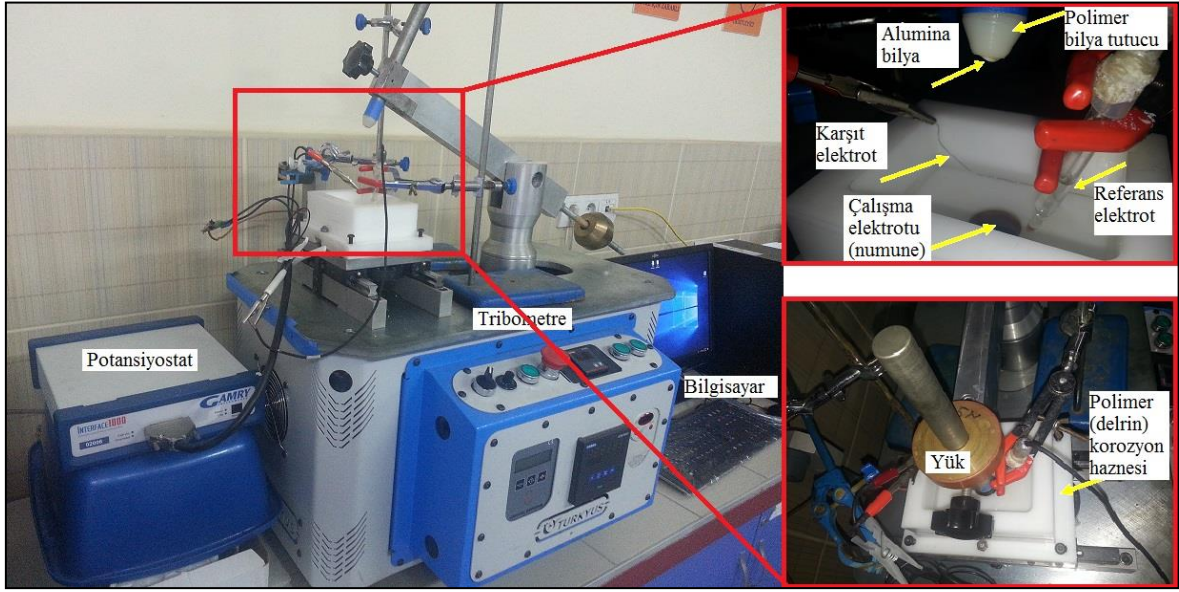
Ca	Mg	Na	K	S	Sr	SO4
2.300	7.716	61.800	3.155	5.188	2.90	15.540
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

7.4.Deneysel Altyapı ve Deney Tasarımı

Tribokorozyon deneyleri için kurulan deneysel altyapı Şekil 7.3'te gösterilmiştir. Deneysel altyapı aşınma cihazı (Turkyus marka - ball on disk tribometre), potansiyostat (Gamry, Interface 1000 modeli) ve kayıtların alınması için bilgisayar sisteminden meydana gelmektedir.

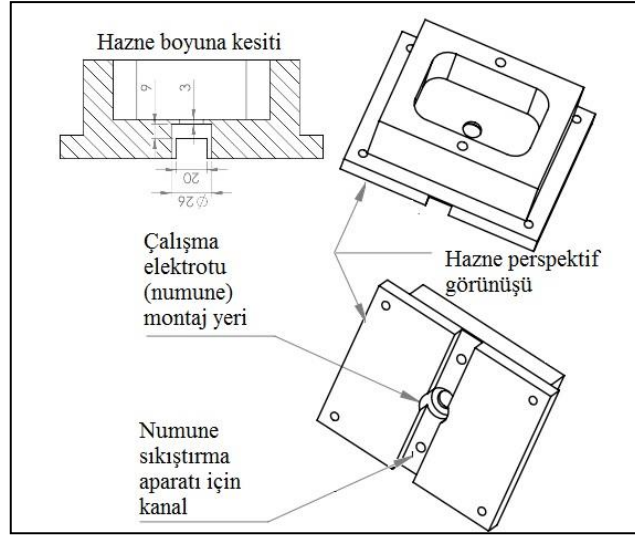
Tribokorozyon deneyleri için standartlaşmış bir aşınma cihazı olmadığından aşınma cihazında bazı değişiklikler yapılmıştır. Bu kapsamda aşınma cihazının bilya tutucu metal ucu korozyon değerlerini etkilememesi için polimer malzemeden (delrin) üretilmiş uçla değiştirilmiştir. Benzer mantıkla korozyon hücresi de polimer malzemeden (delrin) üretilmiş ve aşınma cihazına entegre edilmiştir. Karşit aşındırıcı malzeme olarak 6 mm

çapında alümina bilya, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.3: Tribokorozyon deney düzeneği ve bileşenleri.

Sonuçları etkilememesi bakımından korozyon hücresi içinde karşıt elektrot, referans elektrot, alümina bilya ve çalışma elektrotu dışında başka bir malzeme olmaması gerekmektedir. Bu nedenle çalışma elektrotu korozyon haznesine alttan sıkıştırılmak suretiyle yerleştirilmiş ve sadece incelenecek yüzey elektrolitle temas halinde bırakılmıştır. Elektrolitle temas halinde bırakılan yüzey alanı $3,14 \text{ cm}^2$ 'dir. Şekil 7.4'te kullanılan korozyon haznesinin teknik detayları ve görünümü verilmiştir. Numune hazneye alttan yerleştirildikten sonra alt kısmından bir aparatla sıkıştırılmakta ve sızdırmazlığı o-ring veya conta ile sağlanmaktadır.



Şekil 7.4: Korozyon haznesi perspektif görünüşü ve boyuna kesiti.

Bu çalışmada AISI 4140 malzemenin aşınma ve korozyon sorunlarının giderilmesi ve performansının FBB kaplamalarla artırılması amacıyla farklı yüklerde ve farklı potansiyelerde tribokorozyon deneyleri tasarlanmıştır. Deneysel tasarım parametreleri olarak uygulanan yük miktarı, altlık malzemesine ön işlem uygulanması, kaplama türü ve farklı potansiyel değerleri belirlenmiştir. Aşınma deney parametrelerinin belirlenmesinde literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınmıştır. Bu kapsamda literatürdeki değerlerden de faydalanılmıştır. Belirlenen deney parametreleri Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6: Deneylerde kullanılan parametreler.

Malzeme/ Kaplama	Kaplama öncesi işlem	Yük	Potansiyel	Elektrolit	Frekans	Aşınma iz boyu	Karşıt cisim
AISI 4140	Ön işlemsiz	2,5 N	-1 V	Doğal	74	6 mm	6 mm
AISI 316	Ön işlemlerli	5 N	OCP	deniz suyu	devir/dak.		Alümina
CrN	(Plazma		0,3 V				bilya
TiN	nitritleme)						(Al ₂ O ₃)
AlTiN							

7.5.Kullanılan Deneysel Yöntemler ve Sonuçların Değerlendirilmesi

PDP eğrileri malzemelerin katodik bir potansiyelden başlanarak anodik bir potansiyele kadar taranmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada katodik korumanın mutlak suretle sağlandığı -1 V potansiyelinden başlanarak anodik davranışın da geniş bir aralıkta

gözlemlenebileceği 2 V gerilime kadar potansiyodinamik tarama yapılmıştır. Potansiyodinamik taramalar referans elektrota karşı 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik taramalara başlamadan önce numuneler 1 saat süreyle deniz suyu içinde bekletilmiştir. Böylece numune yüzeyinin stabilize hale geldiği bir potansiyel değeri elde edilmiş ve sonrasında da polarizasyona uğratılmıştır. Polarizasyon deneyleri malzeme ve kaplamaların anodik ve katodik korozyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla yüksüz (korozyon şartları) ve yük altında (tribokorozyon şartları) yapılmıştır.

Tribokorozyon çalışmalarında malzemenin doğal korozyon potansiyeli olan OCP'nin gözlemlenmesi oldukça önemlidir. Özellikle sürtünme ile birlikte potansiyel ve akım yoğunluğundaki değişim malzemenin tribokorozyon davranışının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. OCP ölçümlerine başlamadan önce numuneler deniz suyu içinde 1 saat süreyle bekletilmiştir. Böylece numune yüzeyinin elektrolitle stabilize hale geldiği bir potansiyel değeri elde edilmiş ve sonrasında ölçümlere başlanmıştır. Ölçümlerin ilk 1800 saniyesinde OCP yüksüz bir şekilde kaydedilmiştir. Sonrasında ise aşınmanın doğal korozyon potansiyeli üzerindeki etkilerini gözlemlemek için 3600 s boyunca numuneler aşındırılmıştır. Aşınma işlemi durdurulduktan sonra malzeme ve kaplamaların potansiyellerinin yeniden stabilize olması için 1800 s boyunca korozyon potansiyeli ölçümüne devam edilmiştir. Böylece malzeme ve kaplamaların pasifleşme davranışları konusunda da bilgi edinilmiştir.

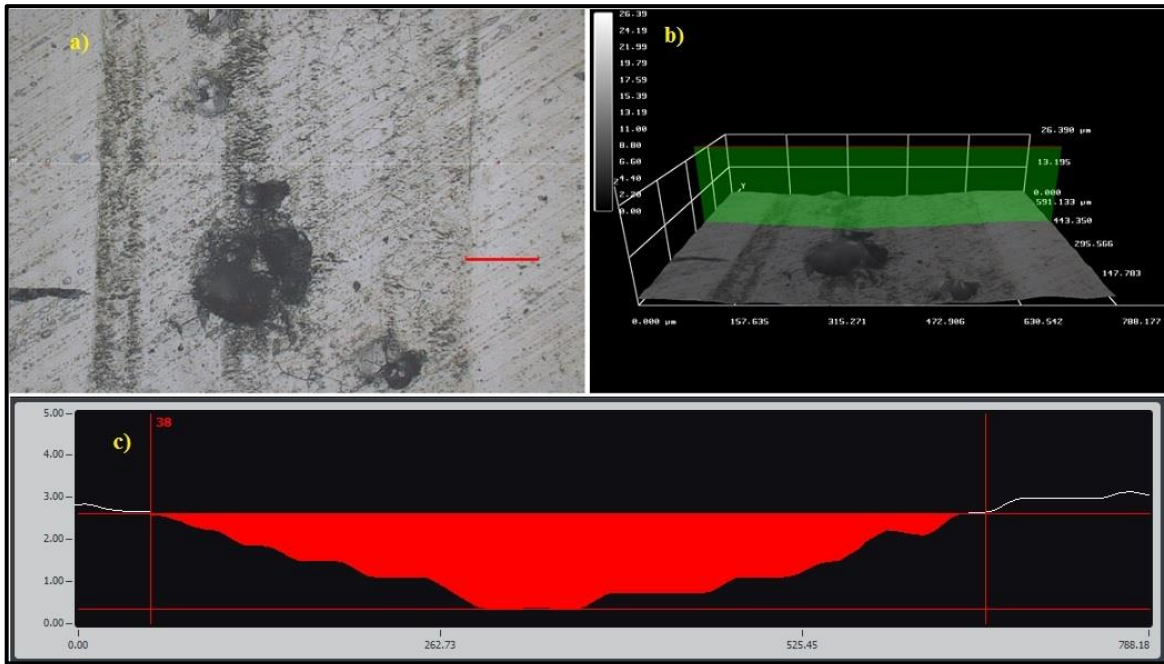
Çalışmada kullanılan malzeme ve kaplamaların anodik ve katodik şartlar altındaki malzeme kayıplarının belirlenmesi amacıyla sabit gerilimler (0,3 V ve -1 V) altında potansiyostatik testler yapılmıştır. Potansiyostatik testlerde de açık devre deneylerindeki bekleme ve aşındırma süreleri uygulanmıştır.

Aşınma ve korozyon ürünlerinin elementsel dağılımının belirlenmesi amacıyla tribokorozyon deneyleri sonrasında elde edilen elektrolit ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma ve Optik Emisyon Spektroskopisi) yöntemiyle incelenmiştir.

Aşınma sonuçlarına ait değerlendirmelerde nitrürleme işleminin CrN, TiN ve AlTiN kaplamalara etkisi belirlenmiştir. Bu kapsamda farklı potansiyeller altında sürtünme katsayısının değişimi de değerlendirilmiştir. Diğer yandan potansiyel değişiminin aktif

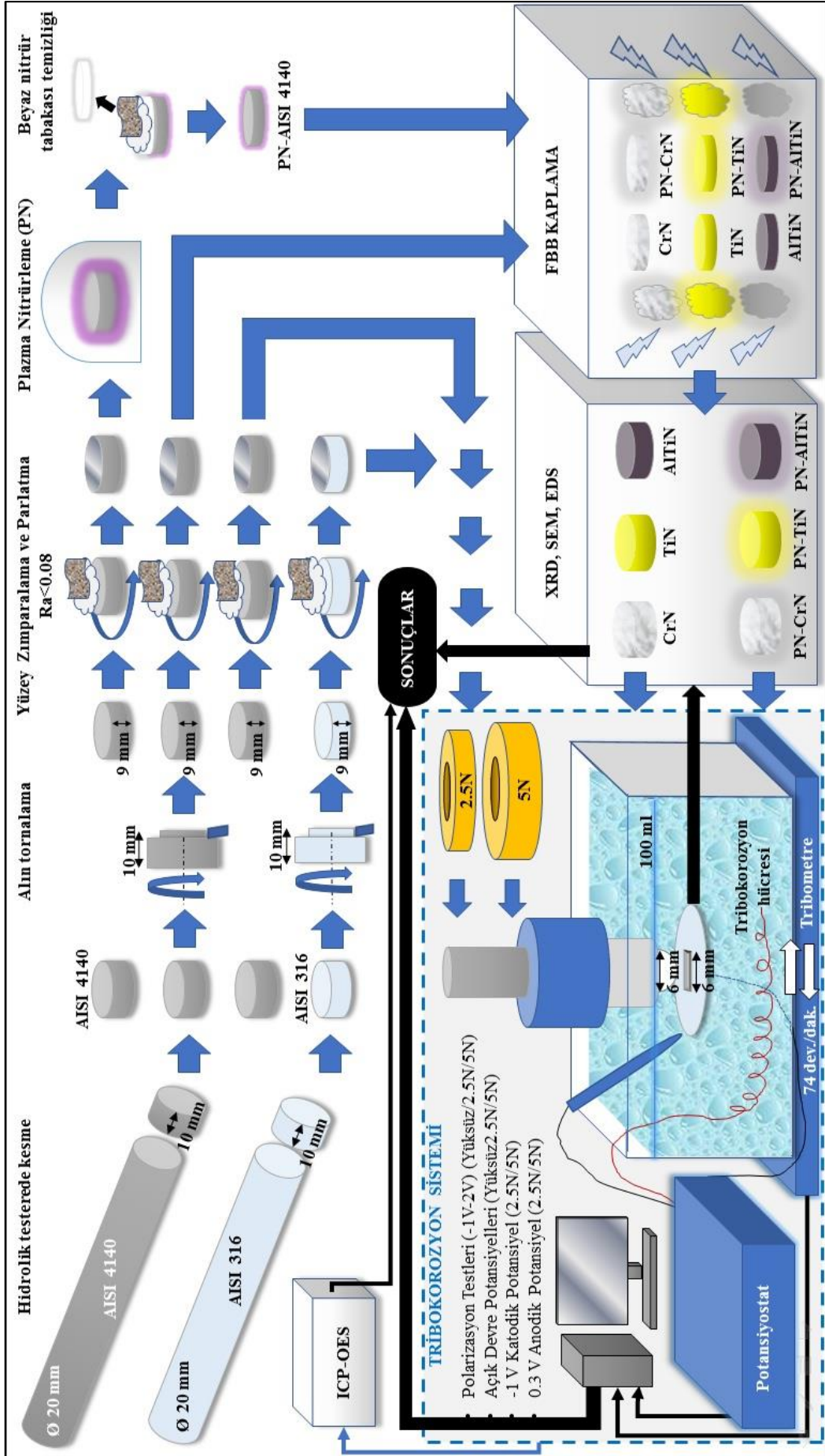
(AISI 4140), pasif (AISI 316) metaller ve FBB kaplamaların (CrN, TiN ve AlTiN) malzeme kayıplarına ve aşınma-korozyon sinerjisine olan etkileri de değerlendirilmiştir.

(0,3) V, OCP ve (-1) V potansiyelleri altında oluşan aşınma izlerinin geometrik yapısı optik profilometri (HUVITZ marka HDS-5800 model) yardımıyla çıkarılmıştır. Toplam malzeme kaybını belirlemek amacıyla aşınma izinin orta noktasından kesit alınarak aşınma izi enine orta kesit alanı çıkarılmıştır. Şekil 7.5'te optik profilometriden alınan örnek aşınma izi görülmektedir. Aşınma izi içindeki mikro değişimler taramalı elektron mikroskopu altında görüntülenmiştir. Tribokorozyon deneyleri sonucunda optik profilometriden alınan aşınma izi görüntüleri, aşınma izi genişlikleri ve çukur korozyonu gibi gözlemler SEM cihazından alınan görüntüler ile teyit edilmiştir. Aşınma izi içi ve numune yüzeylerindeki elementsel dağılım EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) yöntemiyle belirlenmiştir.



Şekil 7.5: AlTiN kaplamaya ait aşınma izinin optik profilometri görüntüsü (a) aşınma izinin üstten görünümü, (b) perspektif görünümü, (c) iz kesit alanı.

Çalışmada kullanılan ana işlemler, deneysel yöntemler ve iş akış süreci Şekil 7.6'da özetlenmiştir.



Sekil 7.6: Deneysel yöntem ve süreçler.

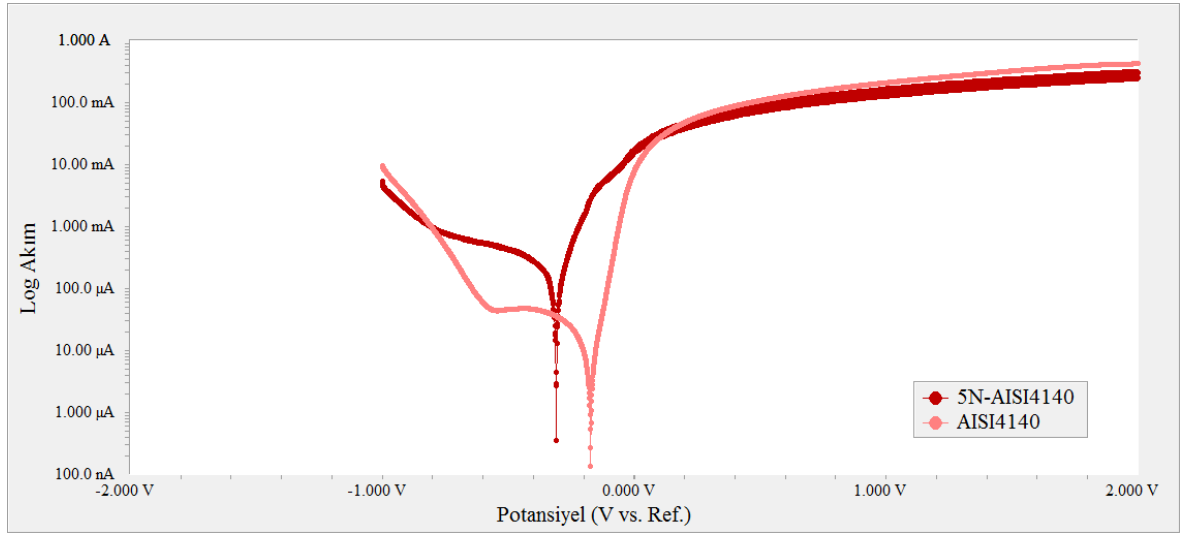
BÖLÜM 8

BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

8.1.1 AISI 4140

AISI 4140 çelik üzerinde yüklü ve yüksüz potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Şekil 8.1'deki grafik elde edilmiştir. Grafığe göre aşınma etkisiyle potansiyelde düşüş, akım yoğunluğunda ise artış meydana gelmiştir. Bu durum aşınmanın korozyon potansiyelini düşürmedeki olumsuz etkilerini ispatlamaktadır. Yüksüz polarizasyon eğrisi (AISI 4140) malzemenin sadece korozyon davranışını, yüklü polarizasyon eğrisi (5N-AISI 4140) ise tribokorozyon davranışını temsil etmektedir. Tribokorozyon şartlarında AISI 4140 altlık malzeme, aşınma ve korozyon etkilerine bağlı olarak daha fazla korozyona uğramaktadır.

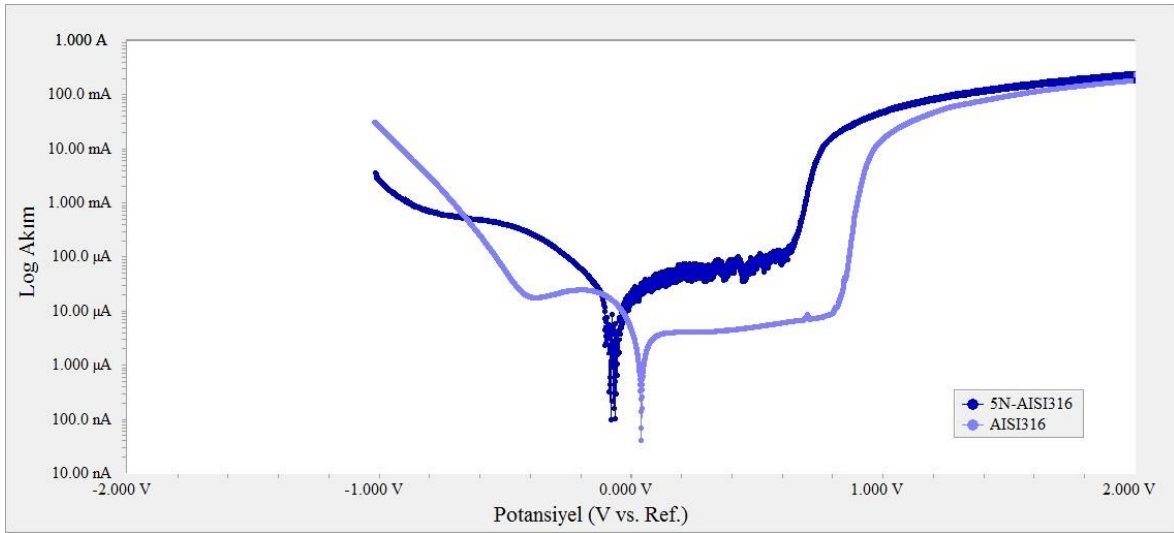


Şekil 8.1: AISI 4140 çeliğin yüksüz ve 5N yük altındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

8.1.2 AISI 316

AISI 316 çelik üzerinde yüklü ve yüksüz potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. AISI 316 paslanmaz çeliğe ait korozyon ve tribokorozyon şartlarındaki

potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 8.2’de verilmiştir. Buna göre yüksüz polarizasyon eğrisi (AISI 316) malzemenin sadece korozyon davranışını, yüklü polarizasyon eğrisi (5N-AISI 316) ise tribokorozyon davranışını temsil etmektedir. Pasif metallerin yüzeylerindeki koruyucu oksit tabakası korozyon potansiyellerinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Ancak mekanik etkilerle pasif tabakanın bozulması sonucu korozyon potansiyelinde düşüş olabilmektedir. Pasif tabaka altındaki taze metal yüzeyinin elektrolitle teması korozyon hızında artışa neden olmaktadır (Chen vd., 2013; Chen vd., 2014). Şekil 8.2’ye göre yük altında pasif tabakada bozunum ve potansiyelde düşüş olmuştur. Tribokorozyon koşullarında polarizasyon eğrisinin pasif bölgesinde aşınma etkileriyle birlikte akım yoğunluğunda dalgalanmalar meydana gelmiştir.

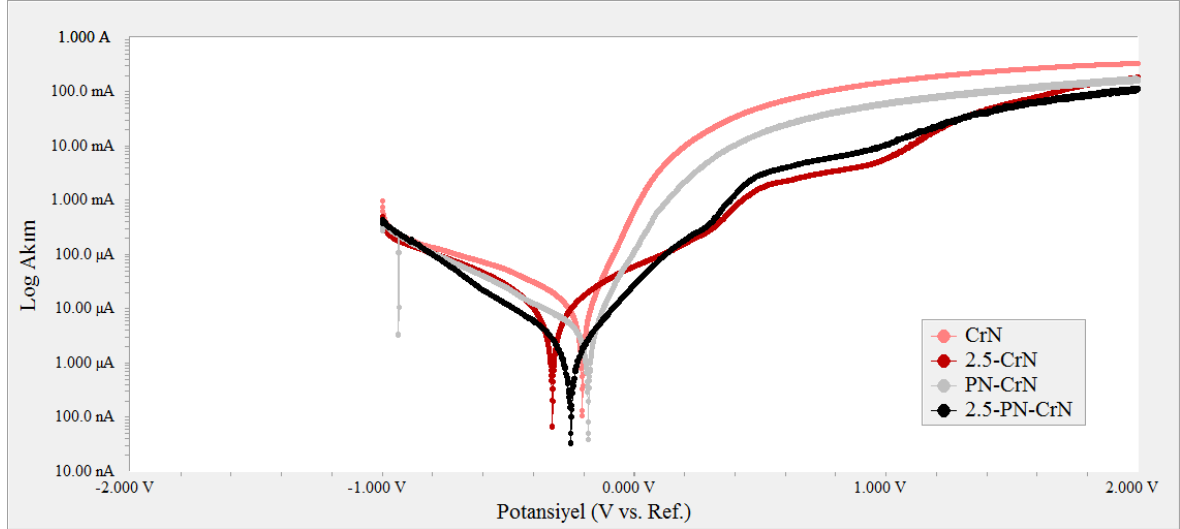


Şekil 8.2: AISI 316 paslanmaz çeliğin yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

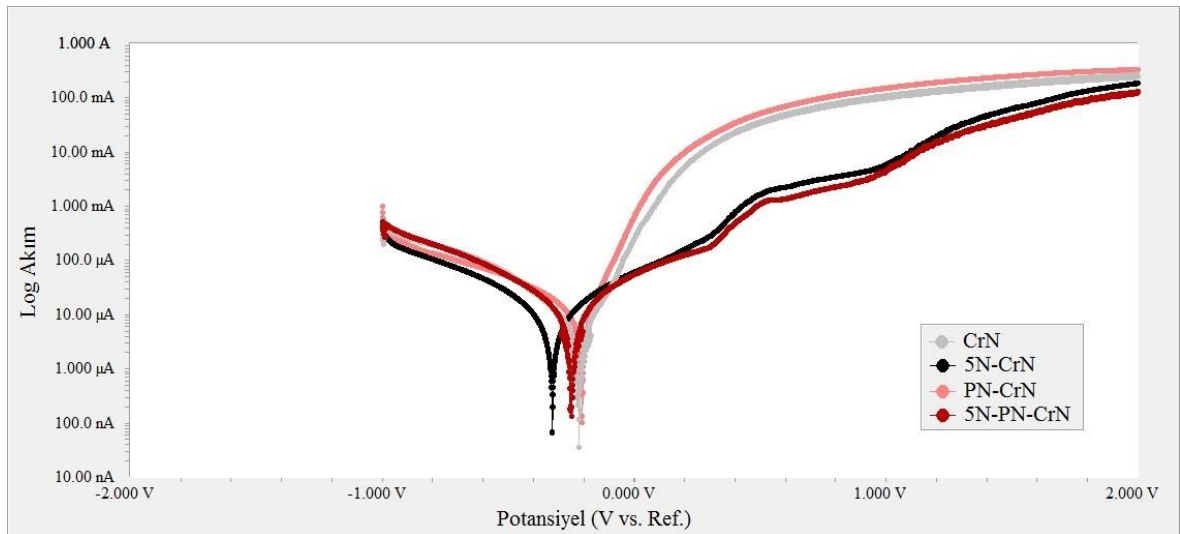
8.1.3 CrN Kaplama

CrN kaplamalar üzerinde yüklü ve yüksüz potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Nitrülenmiş ve nitrülenmemiş AISI 4140 üzerine yapılan kaplamaların korozyon ve tribokorozyon (2,5 N ve 5 N yük altında) şartlarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 8.3-8.4’te verilmiştir. Yüklü polarizasyon eğrilerinde korozyon potansiyeli yüksüz duruma göre düşüş göstermiştir. Bununla birlikte yük artışıyla birlikte korozyon potansiyelinde düşüş görülmektedir. Korozyon potansiyelindeki düşüşün nedeni aşınmadır (Chen vd., 2016; Ma vd., 2017). CrN kaplamalar pasif metallere benzer şekilde yüzeylerinde koruyucu oksit tabakası (Cr_2O_3)

oluşturabilmektedir (Shan vd., 2015). Bununla birlikte kaplamadaki aşınma hasarları, kaplama hataları gibi durumlarda pasif tabaka altındaki taze metal yüzeyinin elektrolitle teması korozyon hızında artışa neden olmaktadır (Shan vd., 2016).



Şekil 8.3: Plazma nitrürlü ve nitrürlü CrN kaplamaların yüksüz ve 2,5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.



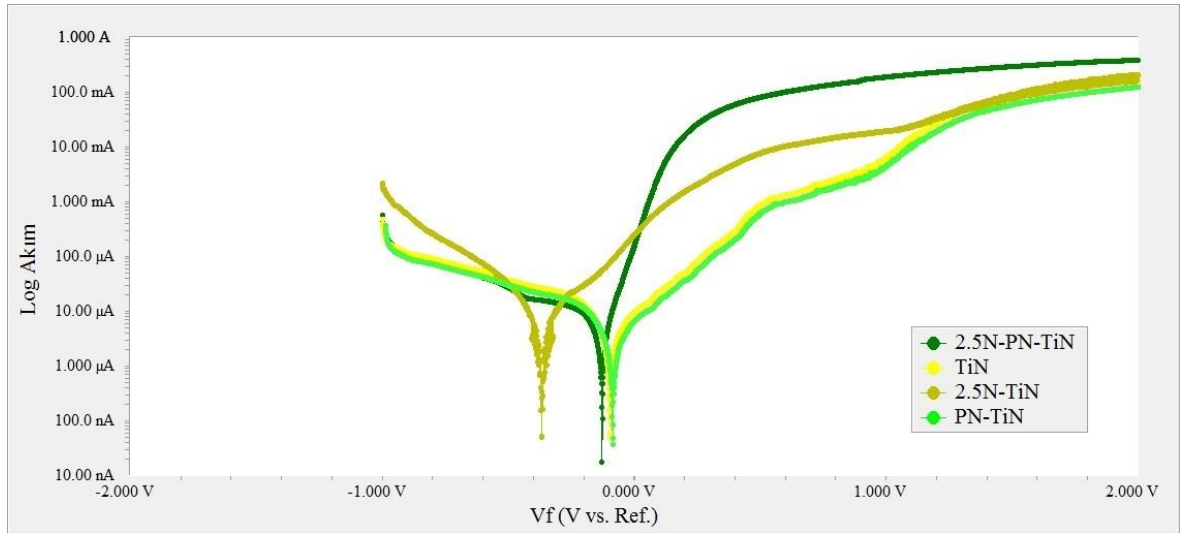
Şekil 8.4: Plazma nitrürlü ve nitrürlü CrN kaplamaların yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Araştırma konusunun önemli amaçlarından birisi olan FBB kaplama öncesi plazma nitrülmenin tribokorozyon davranışına olan etkisi Şekil 8.3-8.4'den belirlenebilir. Buna göre plazma nitrülenmiş ve sonrasında CrN kaplanmış (PN-CrN) numunelerin korozyon potansiyelinin plazma nitrülenmeden CrN kaplanmış (CrN) numunelere göre arttığı görülmektedir. Plazma nitrüleme CrN kaplamaların korozyon davranışlarını olumlu yönde

etkilemiştir. Bununla birlikte tribokorozyon davranışlarının belirlenmesi için ayrıca aşınma izinin incelenmesi, sürtünme katsayısı ve toplam malzeme kaybının da belirlenmesi gerekmektedir.

8.1.4 TiN Kaplama

TiN kaplamalar üzerinde yüklü ve yüksüz potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Nitrürlenmiş ve nitrülenmemiş AISI 4140 üzerine yapılan TiN kaplamaların korozyon ve tribokorozyon (2,5 N ve 5 N yük altında) şartlarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 8.5-8.6'da verilmiştir.



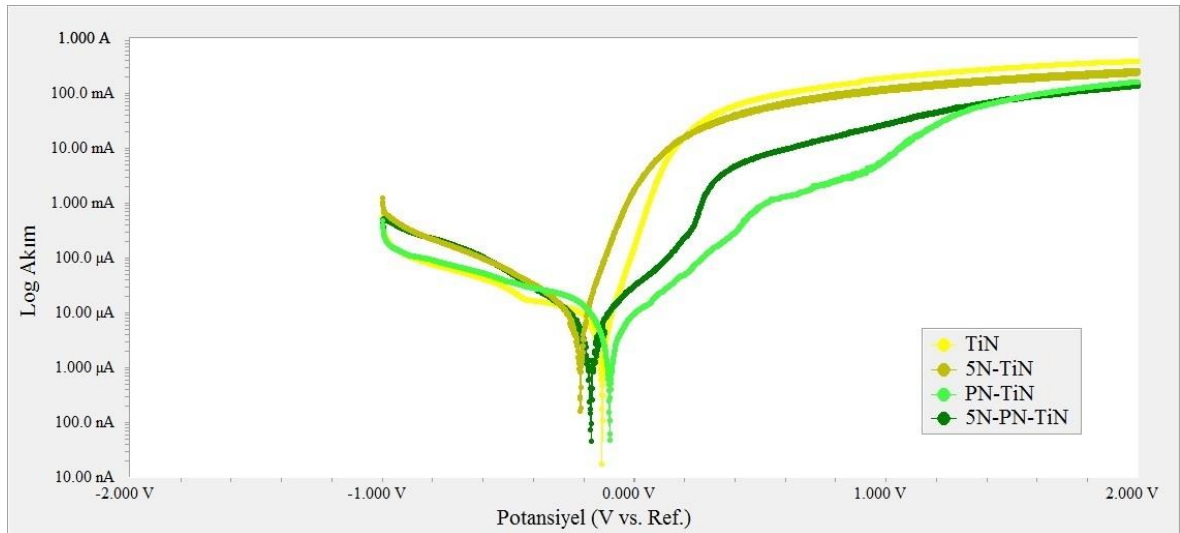
Şekil 8.5: Plazma nitrürlü ve nitrürlü olmayan TiN kaplamaların yüksüz ve 2,5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Yüklü polarizasyon eğrilerinde korozyon potansiyeli yüksüz duruma göre düşüş göstermiştir. Bununla birlikte yük artışıyla birlikte korozyon potansiyelinde düşüş görülmektedir. Aşınma etkileriyle birlikte korozyon potansiyelindeki düşüşün en belirgin şekilde ortaya çıktığı kaplama, plazma nitrülenmemiş altlık malzeme üzerine yapılan TiN kaplamanın 2,5 N yük altındaki (2,5N-TiN) tribokorozyon şartlarında ortaya çıkmıştır. Ayrıca deniz suyunun iyonik tavrının potansiyel düşüşüne neden olduğu Shan vd., (2013) tarafından da ifade edilmektedir.

Plazma nitrülenmeden yapılan TiN kaplamaların korozyon (TiN) ve 2,5 N yük altındaki tribokorozyon (2,5N-TiN) şartlarındaki korozyon potansiyelleri arasındaki fark plazma

nitrürlendikten sonra yapılan kaplamalara (PN TiN ve 2,5N-PN-TiN) göre yüksektir. Bu durum TiN kaplamadan önce altlık malzemeye uygulanan plazma nitrüllemenin önemli ölçüde korozyon dayanımını artırdığının bir göstergesidir.

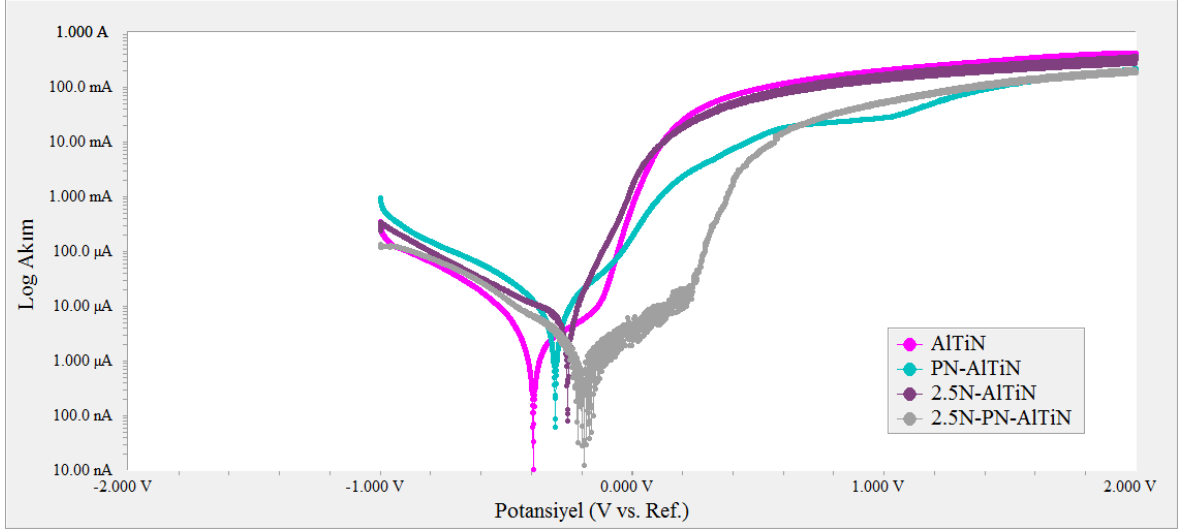
Plazma nitrürlendikten sonra kaplanan TiN kaplamaların korozyon (PN-TiN) ve 5 N yük altındaki tribokorozyon (5N-PN-TiN) davranışları değerlendirildiğinde ise Şekil 8.6'daki gibi korozyon potansiyellerinin birbirlerine oldukça yakın değerlerde oldukları tespit edilmiştir. Deneyler esnasında ve sonrasında yapılan incelemelerde anodik kolda akım yoğunluğunun aniden artış gösterdiği kısımlarda çukurcuk oluşumu gözlenmiştir. Anodik gerilim altında TiN kaplamalardaki çukurcuk oluşumu Barril vd., (2001) tarafından borat çözeltisinde (pH 8.4) de gözlemlenmiştir.



Şekil 8.6: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz TiN kaplamaların yüksüz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

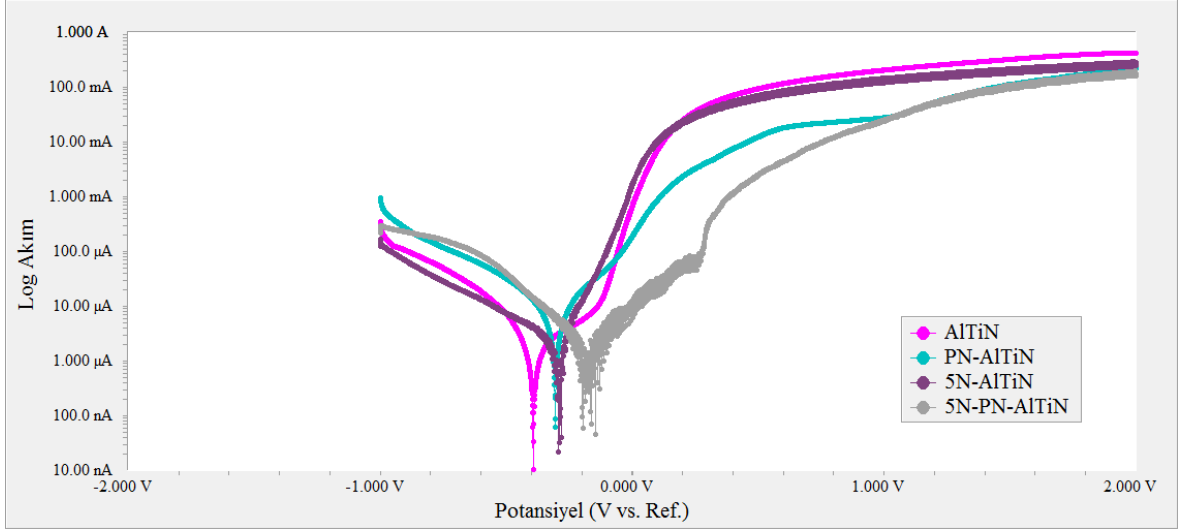
8.1.5 AlTiN Kaplama

AlTiN kaplamalar üzerinde yüklü ve yüksüz potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Nitrülenmiş ve nitrürlenmemiş AISI 4140 üzerine yapılan AlTiN kaplamaların korozyon ve tribokorozyon (2,5 N ve 5 N yük altında) şartlarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 8.7-8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.7: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz AlTiN kaplamaların yüksüz ve 2,5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

AlTiN kaplamalar diğer kaplamalara göre sıra dışı tavır sergilemiştir. Yüklü (2,5 N ve 5 N) polarizasyon eğrilerindeki korozyon potansiyeli yüksüz duruma göre artış göstermiştir. En düşük korozyon potansiyeli değeri plazma nitrülenmeden yapılan AlTiN kaplamada (AlTiN), en yüksek değer ise plazma nitrülenmiş ve AlTiN kaplanmış numunenin 5 N yük altındaki tribokorozyon (5N-PN-AlTiN) şartlarında gerçekleşmiştir. AlTiN kaplamalarda gözlemlenen aşınmayla birlikte korozyon potansiyelindeki artış hem 2,5 N yük altında (Şekil 8.7) hem de 5 N yük altında (Şekil 8.8) yapılan potansiyodinamik taramalarda birbirine oldukça benzer sıralamada elde edilmiştir. Tüm potansiyodinamik taramalarda plazma nitrülenmiş numunelerin potansiyellerinin diğerlerine göre yüksek oluşu AlTiN kaplamaların bu sıra dışı davranışı ile ilişkilendirilebilir. Literatürdeki birçok farklı çalışmada tribokorozyon esnasında kaplama tabakasında oluşan deformasyonların korozyon potansiyeli üzerinde önemli etkileri olduğu önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bununla birlikte AlTiN kaplamaların tribokorozyon davranışlarının kesin olarak belirlenebilmesi aşınma izi, sürtünme katsayısı ve toplam malzeme kaybının optik profilometri, XRD, SEM ve EDS sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmesiyle mümkündür.



Şekil 8.8: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz AlTiN kaplamaların yük­süz ve 5 N yük altında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

8.2 Açık Devre Potansiyeli Altında Tribokorozyon Davranışı

8.2.1 AISI 4140

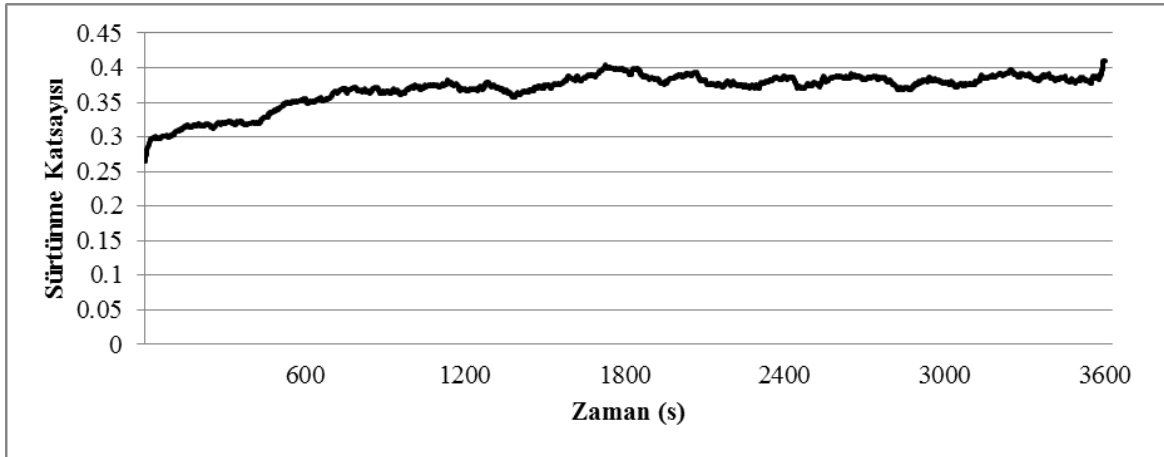
Orta alaşımlı karbon çeliği sınıfına giren AISI 4140 malzemenin doğal korozyon potansiyelinin belirlenmesi amacıyla açık devre potansiyeli altında tribokorozyon deneyi yapılmıştır. 1800 s sonunda elektrolitle denge haline ulaşan numuneye 5 N yük altında 3600 s boyunca deniz suyu içinde aşındırma işlemi uygulanmıştır. Şekil 8.9 incelendiğinde, aşınma başlangıcında potansiyelde ani bir artış gerçekleştiği, daha sonrasında ise potansiyelde düşüşle birlikte daha kararlı bir değere ulaşıldığı görülmektedir. 5400 saniye sonunda aşınmanın durdurulmasıyla birlikte potansiyelde yeniden düşüş ve zamanla birlikte kararlı bir potansiyele erişme gerçekleşmiştir. AISI 4140 malzemede aşınma başlatılıncaya kadar yüzeyde bir pas tabakası oluşmuş ve bu pas tabakası nedeniyle potansiyel zamanla düşmüştür. Pasif malzemelerin aksine aktif malzemelerin tribokorozyon şartlarındaki OCP’inde aşınmayla birlikte potansiyelde artış yaşanmıştır. OCP’de aşınma etkileriyle birlikte yaşanan artışın sebebi aşınmayan alanda birçok mikro anodik bölgenin ortaya çıkması ve aşınma izinin ise görece olarak makro bir katot gibi davranmasıdır (López vd., 2015). Deniz suyu içinde anodik çözünmenin görüldüğü AISI 4140 gibi aktif malzemelerde aşınma ile birlikte korozyon potansiyelindeki artış farklı araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir. Ma vd., (2017) F690 gemi inşa çeliğinin açık devre potansiyelini belirlerken aşınmayla birlikte korozyon

potansiyelinin arttığını tespit etmiştir. AISI 4140 malzemeye ait optik mikroskop görüntülerinde aşınma izi dışındaki alanda çok sayıda çukurcuk tespit edilmiştir (Şekil 8.11). Bu durum aşınmanın iz bölgesi dışındaki alanda korozyon kinetiklerini hızlandırdığının bir kanıtıdır (López vd., 2015).



Şekil 8.9: 5N yük altında AISI 4140 altlık malzemenin açık devre potansiyeli.

Tribokorozyon deneylerinin önemli bir parçasını oluşturan sürtünme katsayısının zamanla değişimi AISI 4140 malzeme için Şekil 8.10'da verilmiştir.

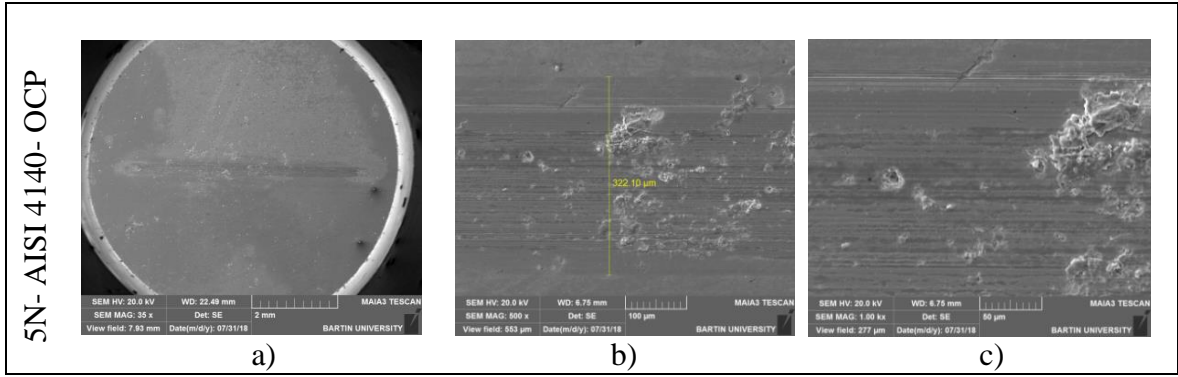


Şekil 8.10: AISI 4140 altlık malzemenin 5 N yük altında deniz suyu içindeki sürtünme katsayısı.

Aşınma başlangıcında ani bir artış gösteren sürtünme katsayısı bu artışını zamanla daha düşük artış miktarıyla sürdürmüştür. Açık devre potansiyelinin düştüğü aşınmanın ilk 1200 saniyesinde sürtünme katsayısının hızlı artışı, korozyon potansiyeli ile aşınma arasında güçlü bir ilişkinin varlığına işaretler. AISI 4140 numunenin deneyler başlamadan önce 1

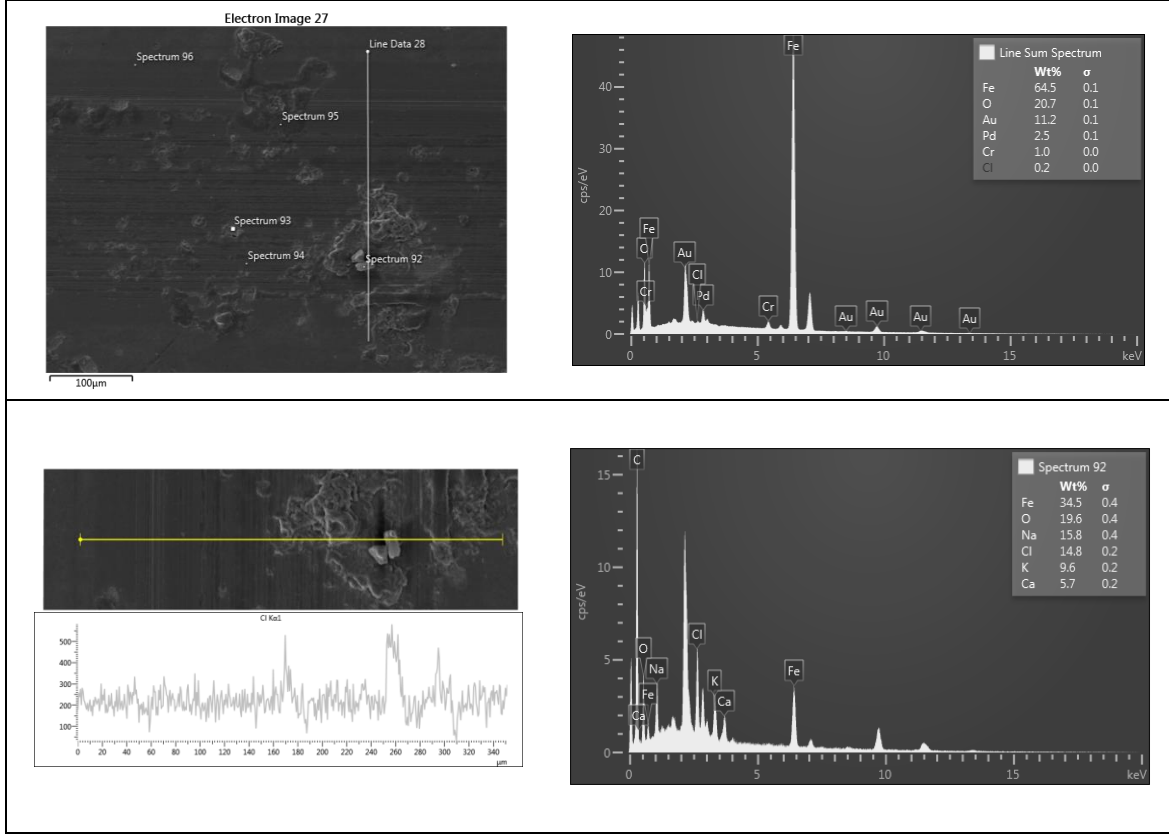
saat ve açık devre kayıtlarının alınması için 30 dakika deniz suyu içinde bekletilmesi yüzeylerinde pas tabakası oluşumuna neden olmuştur. Sürtünme katsayısının başlangıçtaki artışına bu pas tabakası neden olmuştur. Deniz suyu ortamında elde edilen sürtünme katsayısı değerleri literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir (Mora vd., 2014).

Tribokorozyon çalışmalarının önemli bir kısmını oluşturan mikro incelemeler, aşınma izi ve çevresi hakkında bilgi edinmeyi sağlamaktadır. Şekil 8.11’de OCP ve 5 N yük altında (5N-AISI 4140-OCP) gerçekleştirilen aşınma izinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde aşınma izi içinde lokal deformasyonların olduğu açıkça görülmektedir. Kazımalı aşınmanın oluşturduğu kanallar, malzeme kopması ve aşınma izi içi ve dışında çukurcuk oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 8.11a,b,c).



Şekil 8.11: AISI 4140 altlık malzemenin 5 N yük ve OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri (a) aşınma izi görüntüsü, (b) aşınma izi genişliği, (c) aşınma izi yapısı.

Tribokorozyon sonucu aşınma izi ve çevresindeki elementsel değişim de incelenmiştir. Aşınma izini içeren kesitten alınan EDS görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil 8.12’de verilmiştir. EDS analizinde AISI 4140’ın kimyasal bileşiminde balans elementi olan Fe aşınma izi yüzeyinde yüksek oranda tespit edilmiştir. Deniz suyunun korozyonu hızlandıran yapısında en önemli bileşeni oluşturan Cl iyonu Spektrum 92’de tespit edilmiştir.

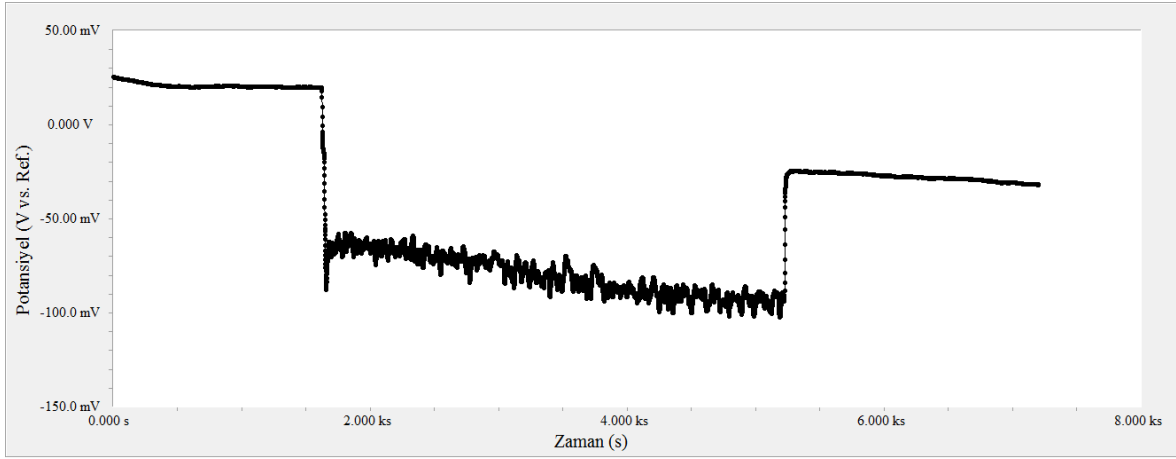


Şekil 8.12: OCP altında AISI 4140'ın aşınma izi görüntüsü ve EDS analizi.

8.2.2 AISI 316

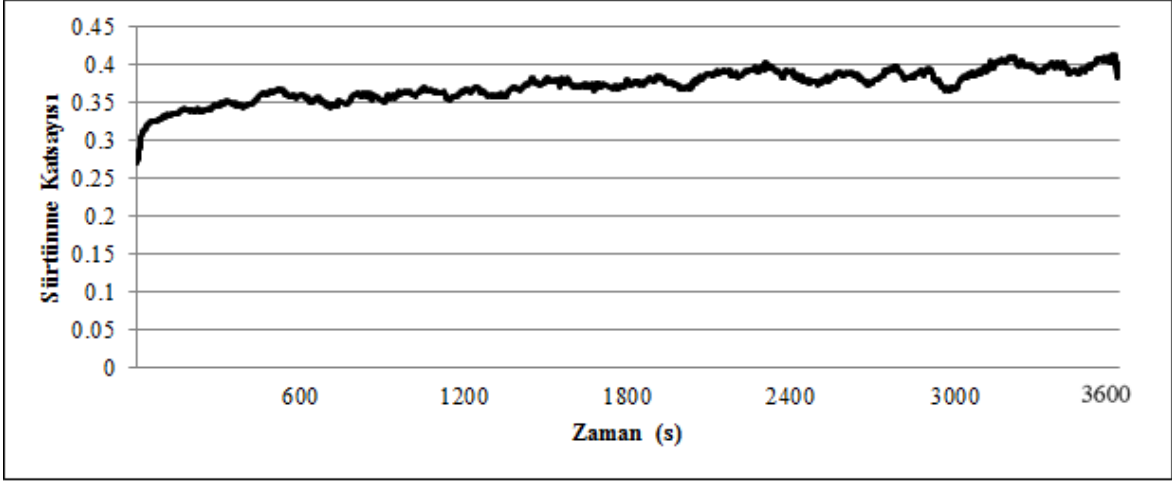
Yüksek mekanik ve korozyon dayanımı nedeniyle farklı endüstrilerde tercih edilen AISI 316'nın doğal korozyon potansiyelinin belirlenmesi amacıyla OCP altında tribokorozyon deneyi yapılmıştır. Paslanmaz çeliklerin genel özelliği olan koruyucu pasif film tabakasına sahip olan AISI 316 numuneye 5 N yük altında 3600 s boyunca deniz suyu içinde aşındırma işlemi uygulanmıştır. Şekil 8.13 bu şartlar altında AISI 316 malzemenin OCP'sinin zamanla değişimini göstermektedir. Aşınma başlangıcında potansiyelde ani bir düşüş gerçekleşmiş, sonrasında ise potansiyelde kısmi düşüşle birlikte kararlı bir potansiyel değerine ulaşılmıştır. Aşınmanın durdurulmasıyla birlikte potansiyelde yeniden ani bir artış yaşanmıştır. Aşınmanın durdurulmasından sonra 1800 s kadar beklenmiş ve kararlı bir potansiyele erişilmiştir. Aşınmanın başlatılmasıyla birlikte potansiyeldeki düşüş ve sonlandırılmasıyla birlikte gerçekleşen ani artış pasif oksit tabakasıyla açıklanabilir. Mekanik etkilerle bozulan pasif tabaka taze metal yüzeyini elektrolitle temas halinde bırakmıştır. Aşınma süresince devam eden mekanik etkiler yüzeyde pasif tabaka oluşumuna müsaade etmemiştir. Hatta potansiyelin zamanla daha da azalmasına yol

açmıştır. Buna ek olarak 5400 saniye sonra aşınma sonlandırılmış ve tam bu sırada potansiyelde hızlı bir artışın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum mekanik etkilerin ortadan kalkmasıyla birlikte pasif tabakanın yeniden oluşturulduğunun bir göstergesidir. Aşınmadan 1800 sonra kararlı hale gelen AISI 316'nın açık devre potansiyelinin başlangıç durumuna göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum deney süresinde malzeme üzerinde çukurcuk oluşumu gibi kalıcı hasarlardan ve malzeme bozunumundan kaynaklanmaktadır.



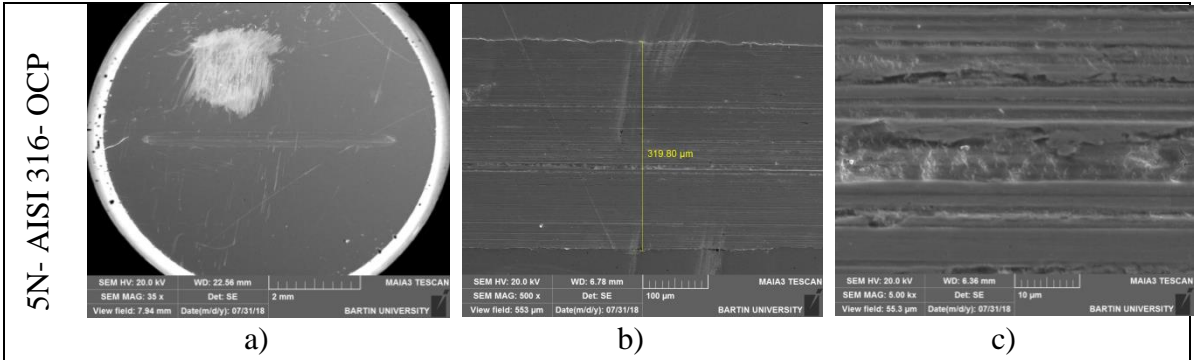
Şekil 8.13: 5 N yük altında AISI 316 malzemenin açık devre potansiyeli.

AISI 316 malzemenin açık devre potansiyeli altında elde edilen sürtünme katsayısının zamanla değişimi Şekil 8.14'te verilmiştir. Aşınma başlangıcında ani bir artış gösteren sürtünme katsayısı bu artışını zamanla daha düşük bir artış miktarıyla sürdürmüştür. Aşınmanın potansiyel üzerindeki ters orantılı ilişkisi Şekil 8.13-8.14 karşılaştırılarak anlaşılabilir. AISI 316 ve AISI 4140 malzemelerin benzer mekanik özelliklere sahip olmaları sürtünme katsayılarının da birbirlerine oldukça yakın çıkması ile teyit edilebilir. AISI 316'nın deniz suyu ortamında elde edilen sürtünme katsayısı değerleri literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir (Chen vd., 2014).



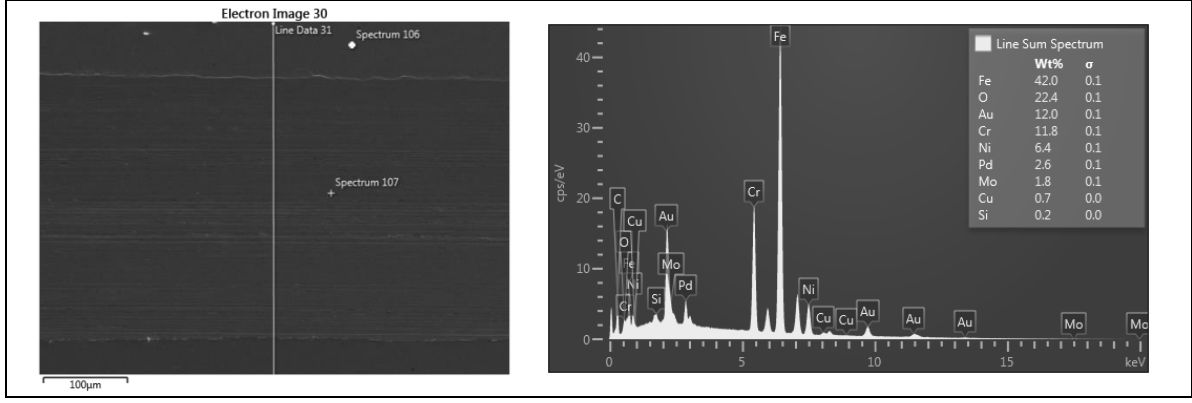
Şekil 8.14: AISI 316 malzemenin 5 N yük altında deniz suyu içindeki sürtünme katsayısı.

AISI 316'nın OCP altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyinin SEM mikrograf görüntüleri Şekil 8.15a,b,c'de verilmiştir. Aşınma izinde kazıma etkileri tespit edilmiştir (Şekil 8.15c).



Şekil 8.15: AISI 316 malzemenin 5 N yük ve açık devre potansiyeli altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri (a) aşınma izi görüntüsü, (b) aşınma izi genişliği, (c) aşınma izi yapısı.

AISI 316 malzemenin tribokorozyonu sonucu aşınma izi ve çevresindeki elementel değişim incelenmiştir. Aşınma izini içeren kesitten alınan EDS görüntüsü ve analiz sonuçları Şekil 8.16'da verilmiştir. EDS analizinde AISI 316'nın kimyasal bileşiminde bulunan Fe ve Cr gibi elementler makul oranlarda tespit edilmiştir. Buna ek olarak aşınma iz bölgesi içinde ve dışında oksijen tespiti AISI 316'nın pasifleşme özelliğinin bir sonucudur.

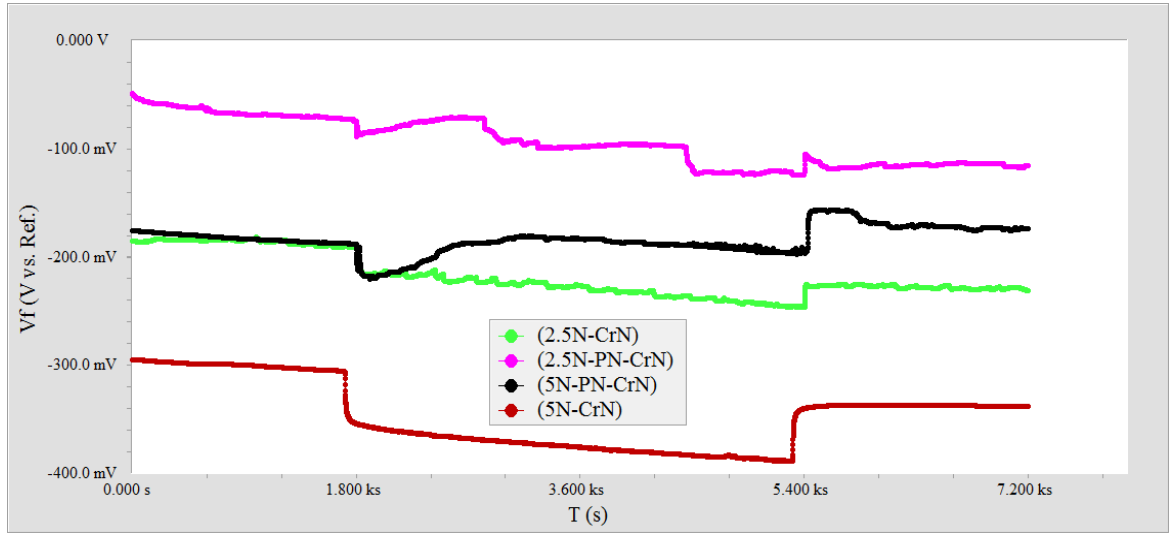


Şekil 8.16: Açık devre potansiyeli altında AISI 4140'ın aşınma izi görüntüsü ve EDS analizi.

8.2.3 CrN Kaplama

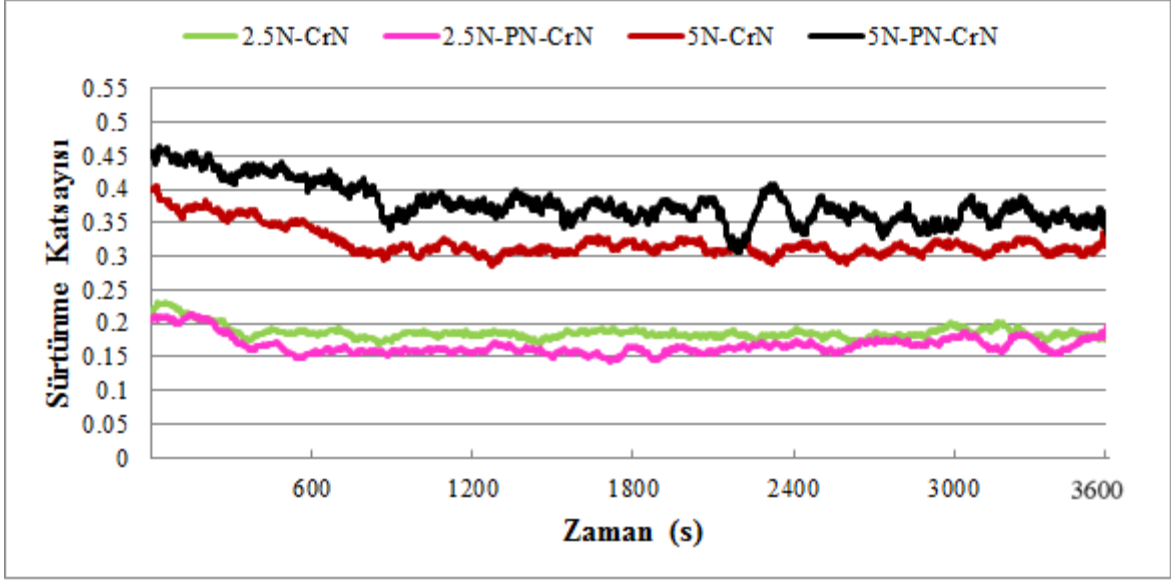
CrN kaplamaların OCP'sinin değişimi 2,5 N ve 5 N yük altında gözlemlenmiştir. Kaplama öncesi uygulanan plazma nitrülmenin ve yükün etkisinin karşılaştırmalı incelenmesi amacıyla Şekil 8.17 hazırlanmıştır. 2,5 N yük altında plazma nitrüldikten sonra kaplanan CrN kaplamanın (2,5N-PN-CrN) açık devre potansiyelinin plazma nitrülenmeden kaplanan CrN kaplamaya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum 5 N yük altında da tekrarlanmıştır. Dolayısıyla plazma nitrüleme CrN kaplamaların korozyon potansiyelini ve dayanımı artırmıştır. Açık devre potansiyelindeki değişim incelendiğinde tüm CrN kaplamaların aşınma öncesinde kararlı bir potansiyele sahip olduğu, aşınma ile birlikte potansiyelde düşüşün gerçekleştiği ve aşınmanın sonlanmasıyla birlikte potansiyelde yeniden artışın yaşandığı tespit edilmiştir. Aşınmanın durdurulmasından sonra geçen 1800 s sonunda tüm kaplamalar yeniden kararlı hale gelmiştir. Aşınma esnasında potansiyel ve akımdaki değişikliklerin temel nedeni aşınma izinin anot, geri kalan bölgenin ise katot olarak davranıp bir galvanik hücre oluşturmalarıdır (Ma vd., 2017). CrN kaplamalarla ilgili dikkat çekici husus, kaplamaların paslanmaz çelikler gibi bir pasif tabaka oluşturduğudur. Pasif tabaka oluşumunu Cr_2O_3 tarafından sağlamaktadır (Shan vd., 2016; Ma vd., 2017). Şekil 8.17'de özellikle 5 N yük altında plazma nitrüldikten sonra kaplanan CrN kaplamanın (5N-PN-CrN) davranışı bu durumu açık bir şekilde doğrulamaktadır. Bir diğer dikkat çekici nokta ise plazma nitrülenmemiş kaplamaların (2,5N-CrN ve 5N-CrN) aşınma başlangıcından sonuna kadar potansiyellerinde gerçekleşen kısmi azalmadır. Bu durum nitrülenmiş kaplamalarda ters

yönde gerçekleşmiş, korozyon potansiyelleri artmıştır. Bu durum da plazma nitrürlemenin deniz suyu içinde korozyon potansiyelini artırmadaki başarısının bir kanıtıdır.



Şekil 8.17: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz CrN kaplamaların 2,5 N ve 5 N yük altında açık devre potansiyelleri.

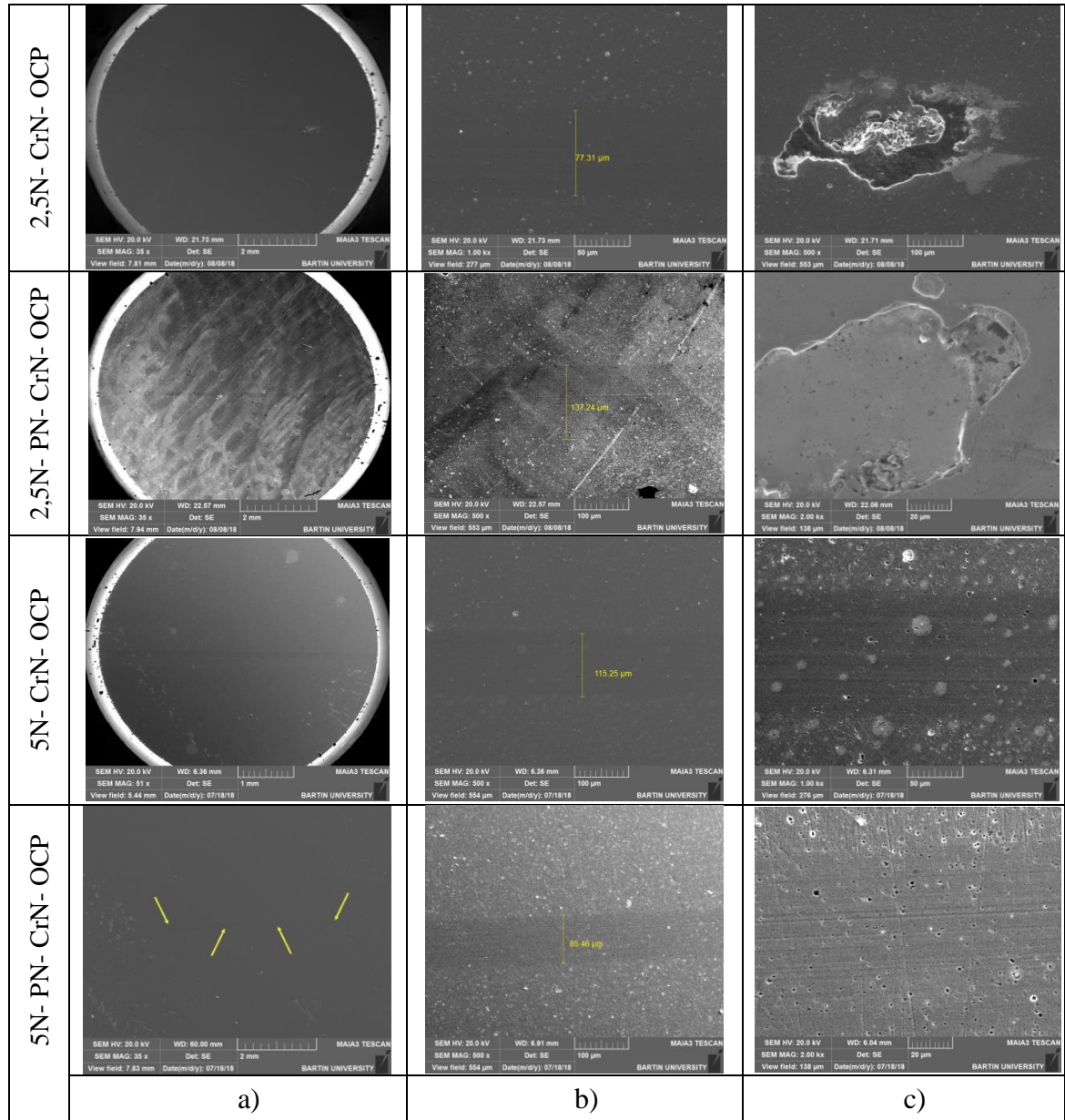
Farklı yükler ve OCP altında CrN kaplamalara ait sürtünme katsayıları kayıt altına alınmıştır. 2,5 N ve 5 N yük altındaki sürtünme katsayılarının zamanla değişimi Şekil 8.18’de verilmiştir. Her iki yük altında da plazma nitrürlenmiş numunelerin nitrülenmemiş olanlara göre daha düşük bir ortalama sürtünme katsayısı değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Kaplama öncesi ısıl işlem uygulanarak yüzeyin sertleştirilmesi kaplamayı taşıyacak yüzeyin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Bunun sonucunda ise hem kaplama kalitesi hem de sürtünme katsayısı değeri azalmaktadır. Buna ek olarak yük artışının sürtünme katsayısını artırdığı Şekil 8.18’de açıkça görülmektedir. Dikkat çekici noktalardan birisi ise 2,5 N yük altında aşınmanın ilk 600 saniyesine, 5 N yük altında ise aşınmanın yaklaşık 1200 saniyesine kadar sürtünme katsayısının zamanla azalması ve sonrasında kararlı hale gelmesidir. Her iki yük altında, yük miktarları ve sürtünme katsayılarının kararlı hale gelme süreleri arasında neredeyse lineer bir ilişki vardır. Bu durumun temel nedeni aşınma izinin oluşturulmasının belli bir süre almasıdır. Buna ek olarak 5 N yük altında ortaya çıkan ortalama sürtünme katsayısı değerleri literatürle uyumludur (Chen vd., 2016).



Şekil 8.18: Açık devre potansiyeli altında CrN kaplamaların sürtünme katsayıları.

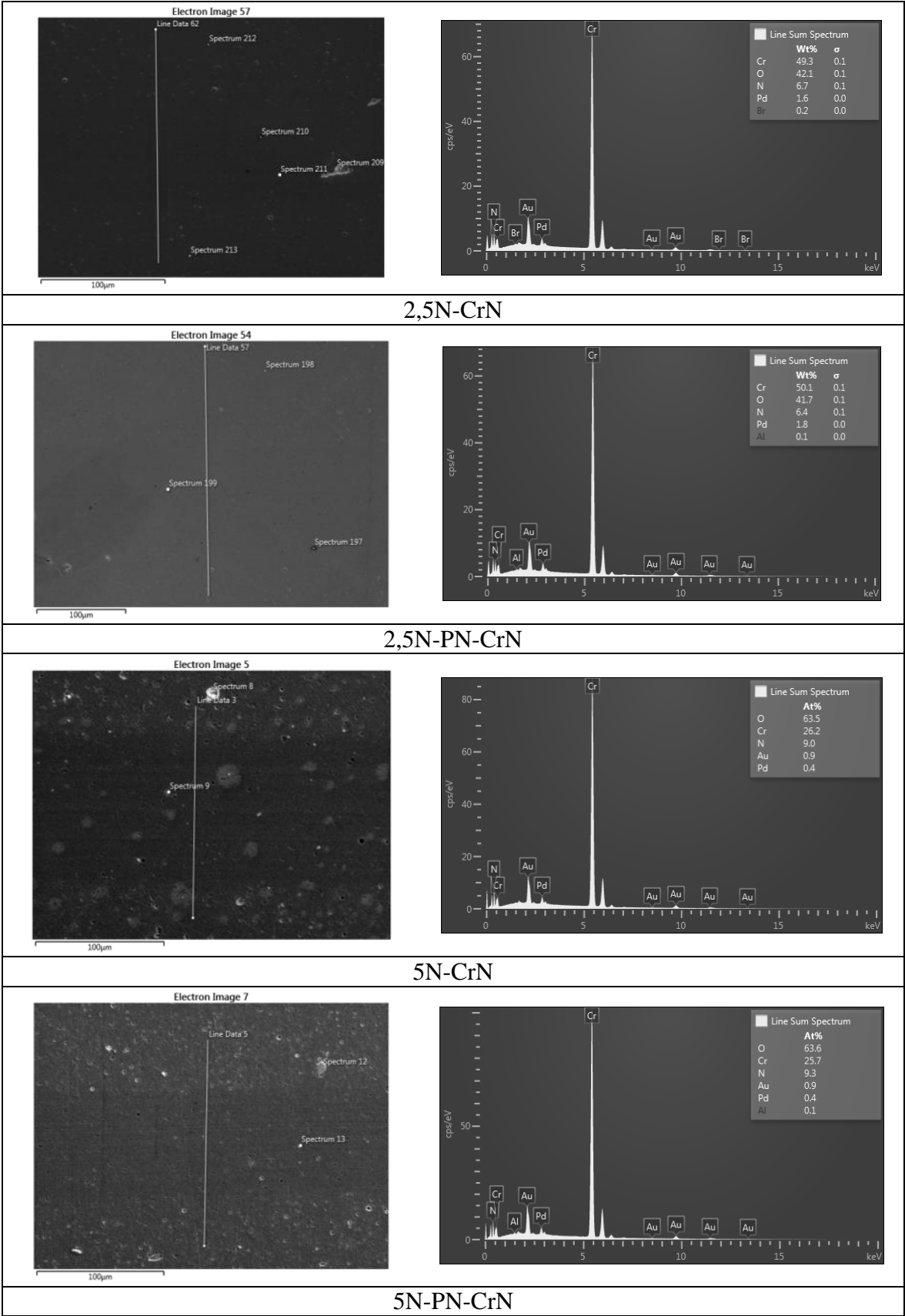
CrN kaplamalara ait SEM mikrograf görüntüleri Şekil 8.19’da verilmiştir. Kaplamaların tamamı neredeyse yüzeyin parlatılması şeklinde sayılabilecek bir aşınma izi oluşturmuştur. 2,5 N ve 5 N yük altında plazma nitrülenmeden kaplanan CrN kaplamaların aşınma iz bölgesi dışında lokal hasarlar tespit edilmiştir. Bu hasarların nedeni aşınma izi ve aşınmayan bölge arasında oluşan galvanik etkilerdir (Ma vd., 2017). Benzer durum plazma nitrülenmiş ve CrN kaplanmış numunelerde tespit edilmemiştir. Bu durum plazma nitrülmenin kaplamanın daha sıkı bir yapıda yüzeye yapışmasına katkı sağladığı ve elektrolitin altlık malzeme yüzeyine erişebileceği gözenekli bir yapıya müsaade etmediğinin göstergesidir.

SEM görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri konusunda farklı yükler altında tutarlı bir ilişki elde edilememiştir. Bununla birlikte 5 N yük altında aşınma iz genişliğinin plazma nitrülenmiş numunede daha az olduğu söylenebilir. Aşınma izi üzerinde yük ve plazma nitrülmenin etkileri ancak optik profilometriden alınan kesitler ve aşınma izi hacimleri değerlendirilerek bir karar verilebilir.



Şekil 8.19: CrN kaplamaların OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri (a) aşınma iz görüntüleri, (b) aşınma iz genişlikleri, (c) aşınma iz yapıları.

CrN kaplamaların OCP altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda aşınma izi ve çevresindeki elementsel değişim incelenmiştir. Aşınma izini içeren kesitten alınan EDS görüntüsü ve analiz sonuçları Şekil 8.20’de verilmiştir. 2,5 N yük altında CrN kaplamaların aşınma izi çizgisel spektrumunda yüksek oranda Cr tespiti kaplamının bozulmadığının bir kanıtıdır. Bununla birlikte yüksek sayılabilecek orandaki oksijen tespiti kaplamaların pasif tabaka oluşturmadaki kabiliyetinin bir teyididir. Artan yük miktarıyla birlikte Cr elementinin miktarındaki azalma aşınma etkileriyle malzeme kaybına işaretler. Diğer yandan noktasal spektrumda düşük orandaki Cl iyonları ise deniz suyunun yıpratıcı etkisinin kaynağını oluşturmaktadır (Ma vd., 2017; Shan vd., 2016).



Şekil 8.20: OCP altında CrN kaplamaların aşınma izi ve çevresinin EDS analizleri.

Aşınma ve korozyon ürünlerinin elementsel dağılımının belirlenmesi amacıyla tribokorozyon deneyleri sonrasında elde edilen elektrolit ICP-OES yöntemiyle incelenmiştir. CrN kaplamalara ait sonuçlar Tablo 8.1’de verilmiştir. Analizler sonucunda plazma nitrülenmemiş numunelere ait elektrolitlerdeki Fe oranı diğer numunelerden fazladır. Bu durum nitrülenmenin kaplamayı tribokorozyon etkilerine karşı daha iyi koruduğunun kanıtıdır. Cr elementi sadece 5N-PN-CrN deneyinde oldukça düşük düzeyde tespit edilmiştir. ICP-OES sonuçlarının analizinde ilgi çekici sonuçlardan birisi de elektrolit içinde Al elementinin tespitidir. Al elementi deneylerde kullanılan alümina (Al_2O_3) bilyadan gelmiştir. Al elementinin elektrolit içindeki oranlarına bakıldığında plazma nitrülenmeyle ilgili elde edilen diğer sonuçları doğrular nitelikte göstergeler elde edilmiştir. Her iki yük altında da plazma nitrülenen numunelerde Al miktarı nitrülenmeyen numunelere göre fazla çıkmıştır. Özellikle 5 N yük altında Al elementinin elektrolit içindeki değeri neredeyse 2 kat artmıştır. Bu durum plazma nitrülenmenin altlık malzemenin ve kaplamanın sertlik değerlerini artırdığı ve bu nedenle alümina bilyadan daha fazla malzeme kaybına yol açtığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

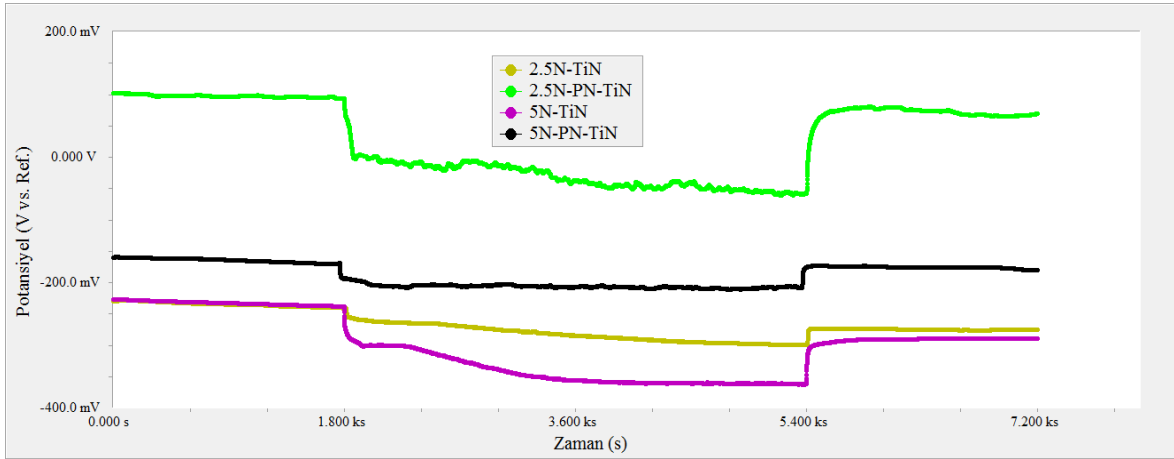
Tablo 8.1: CrN kaplamalara ait elektrolitin ICP-OES sonuçları.

Deneyleyler	Al (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Mo (ppm)
2,5N-CrN	0,0017	0,0140	0,0000	0,0030	0,0040
2,5N-PN-CrN	0,0018	0,0110	0,0000	0,0030	0,0050
5N-CrN	0,0046	0,1900	0,0000	0,0075	0,0053
5N-PN-CrN	0,0078	0,0750	0,0020	0,0073	0,0040

8.2.4 TiN Kaplama

TiN kaplamaların OCP’lerinin değişimi 2,5 N ve 5 N yük altında gözlemlenmiştir. Kaplama öncesi uygulanan plazma nitrülenmenin ve yükün etkisinin karşılaştırmalı incelenmesi amacıyla Şekil 8.21 hazırlanmıştır. 2,5 N yük altında plazma nitrülenmeden sonra kaplanan TiN kaplamanın (2,5N-PN-TiN) OCP’sinin plazma nitrülenmeden kaplanan TiN kaplamaya (TiN) göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum 5 N yük altında da tekrarlanmıştır. Dolayısıyla plazma nitrülenme TiN kaplamaların korozyon potansiyelini ve dayanımı artırmıştır. OCP’deki değişim incelendiğinde tüm TiN

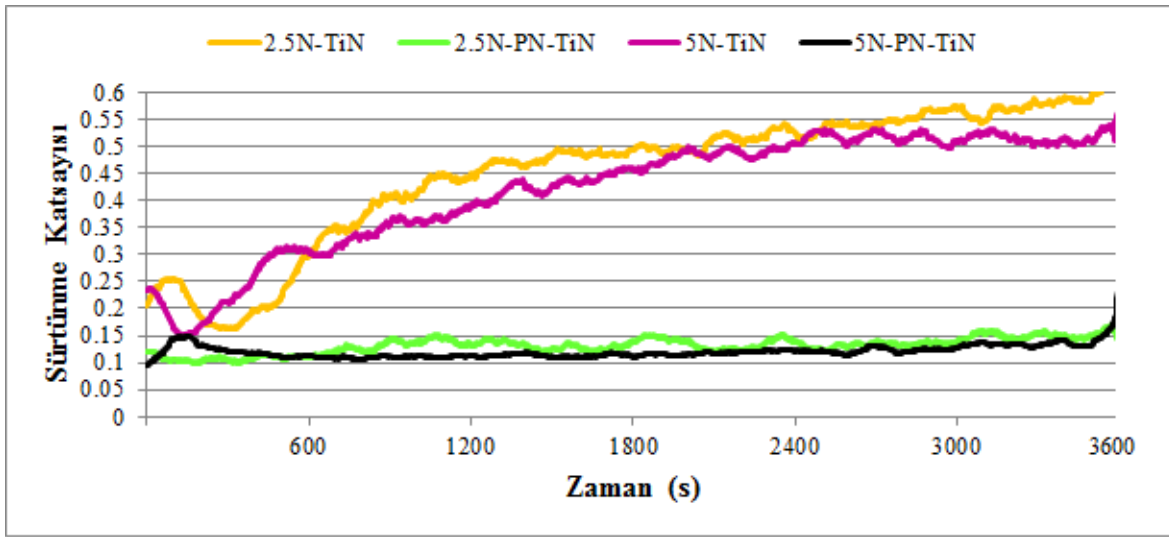
kaplamaların aşınma öncesinde kararlı bir potansiyele sahip olduğu, aşınma ile birlikte potansiyelde düşüşün gerçekleştiği ve aşınmanın sonlanmasıyla birlikte potansiyelde yeniden artışın yaşandığı tespit edilmiştir. Aşınmanın durdurulmasından sonra geçen 1800 s sonunda tüm kaplamalar yeniden kararlı hale gelmiştir. TiN kaplamalarla ilgili dikkat çekici husus, kaplamaların paslanmaz çelikler gibi bir pasif tabaka oluşturduğudur. Şekil 8.21’de özellikle 5 N yük altında plazma nitrülendikten sonra kaplanan TiN kaplamasının (5N-PN-CrN) davranışı bu durumu açık bir şekilde doğrulamaktadır. Ayrıca TiN kaplamaların yüzeylerinde TiO₂ oluşturdukları farklı araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuştur (Barril vd., 2001). Bir diğer dikkat çekici nokta ise plazma nitrülenmemiş kaplamaların (2,5N-CrN ve 5N-CrN) aşınma öncesi korozyon potansiyellerine aşınma sonrasında erişememeleridir. Oysaki nitrülenmiş ve TiN kaplanmış numuneler aşınma sonrasında aşınma öncesi korozyon potansiyellerine çok yakın kararlı bir potansiyele erişmiştir. Bu durum plazma nitrüllemenin deniz suyu içinde korozyon potansiyelini artırmadaki başarısının bir kanıtıdır.



Şekil 8.21: Plazma nitrüllü ve nitrürsüz TiN kaplamaların 2,5N ve 5N yük altında OCP'leri.

Farklı yükler ve OCP altında TiN kaplamalara ait sürtünme katsayıları kayıt altına alınmıştır. 2,5 N ve 5 N yük altındaki sürtünme katsayılarının zamanla değişimi Şekil 8.22’de verilmiştir. Her iki yük altında da plazma nitrülenmiş numunelerin nitrülenmemiş olanlara göre daha düşük bir ortalama sürtünme katsayısı değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Kaplama öncesi ısıl işlem uygulanarak yüzeyin sertleştirilmesi kaplamayı taşıyacak yüzeyin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Bunun sonucunda ise hem kaplama kalitesi hem de sürtünme katsayısı değeri azalmaktadır. Buna ek olarak yük

artışının sürtünme katsayısını artırdığı Şekil 8.22’de açıkça görülmektedir. Sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında plazma nitrülenmemiş numunelerin nitrülenmiş numunelere göre sıra dışı sayılabilecek değerlere sahip oldukları Şekil 8.22’de görülmektedir. Sadece aşınma etkileriyle açıklanamayacak bu durum elektrokimyasal davranışla ilişkilidir. Plazma nitrülenmemiş numunelerin yüzeylerinde sürtünme katsayısını neredeyse lineer olarak artıran etkiler söz konusudur. Bu etkilerin korozif etkiler olduğu yüksek ihtimaldir ve SEM görüntüleri ile teyit edilmelidir.

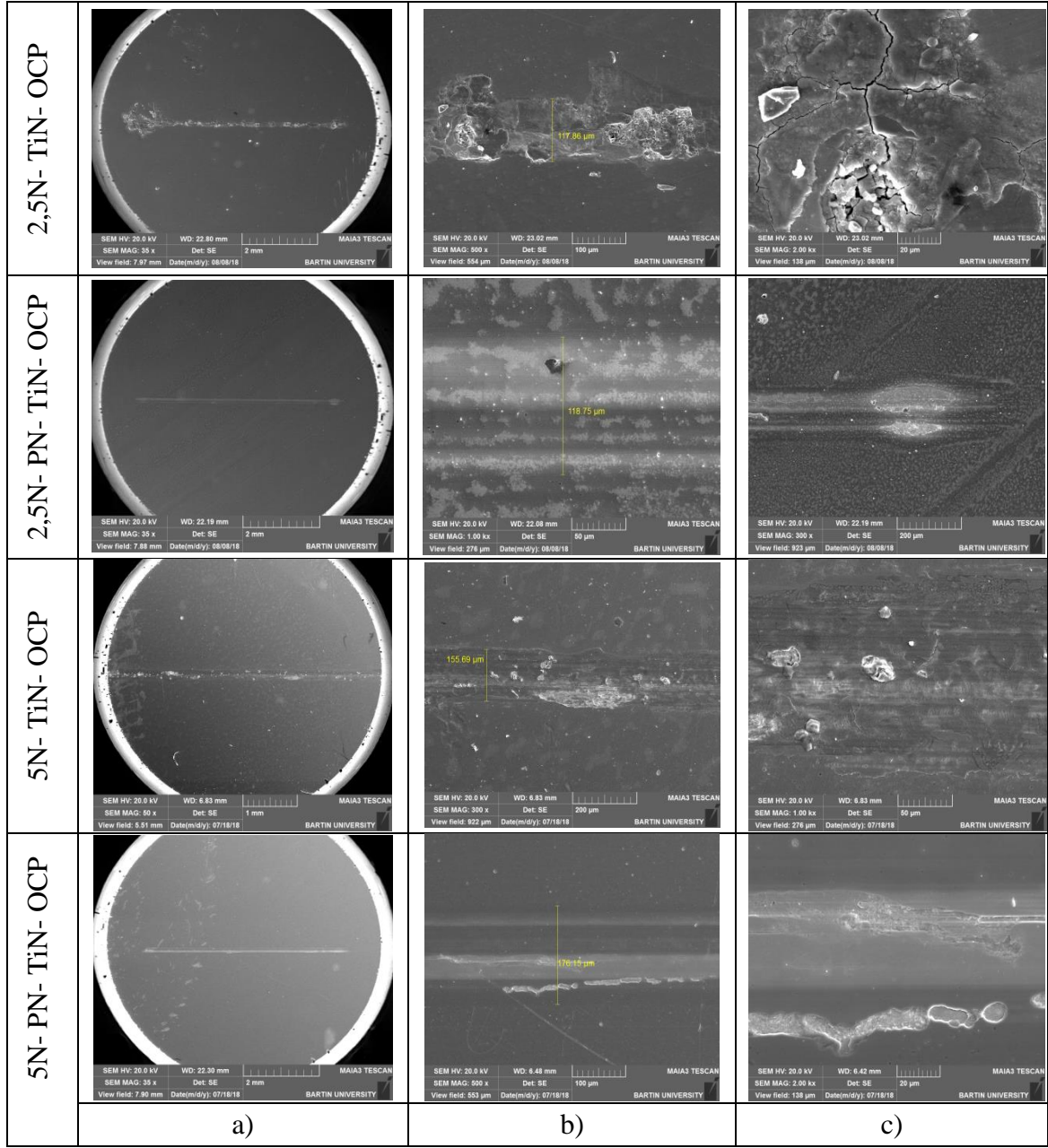


Şekil 8.22: Açık devre potansiyeli altında TiN kaplamaların sürtünme katsayıları.

Şekil 8.23 incelendiğinde OCP altında gerçekleşen tribokorozyon deneyleri sonucunda aşınma iz bölgesi ve çevresinde plazma nitrülenmemiş TiN kaplamaların ciddi yüzey hasarlarına sahip oldukları görülmektedir. Özellikle mikro çatlaklar, delaminasyon etkileri ve aşınma partikülleri SEM mikrograflarında açık bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte TiN kaplamalarda kazıma etkileri de ortaya çıkmıştır. Tüm bu etkilerin sürtünme katsayısını artırıcı etkisi vardır.

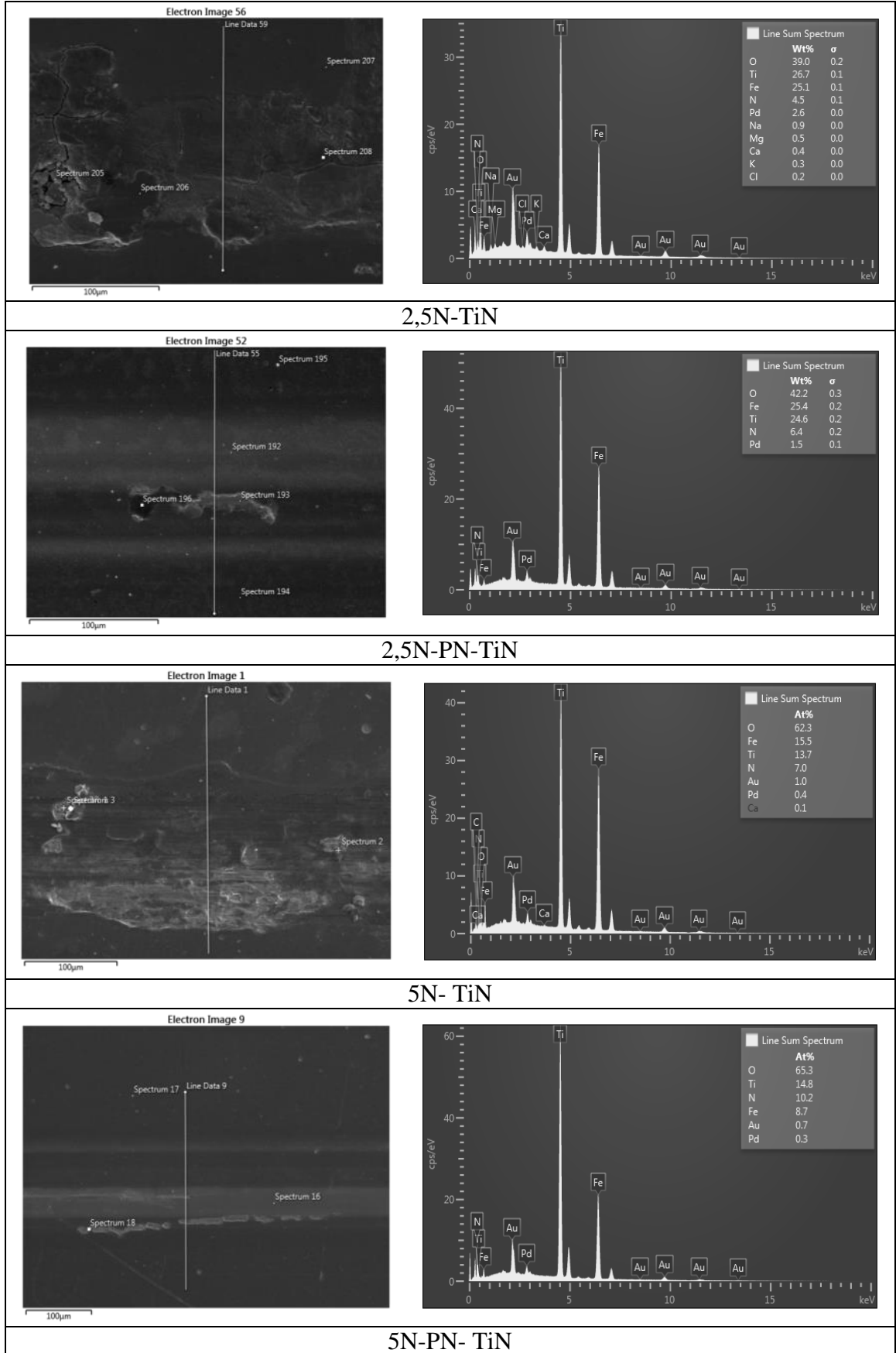
SEM görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri konusunda plazma nitrülmenin olumlu bir etkisi tespit edilememiştir. Bununla birlikte aşınma izi üzerinde yük ve plazma nitrülmenin etkileri ancak optik mikroskoptan alınan kesitler ve aşınma izi hacimleri değerlendirilerek belirlenebilir. Diğer yandan Şekil 8.23’teki plazma nitrülenmiş numunelerin aşınma izleri keskin ve tek bir çizgi görünümündeyken nitrülenmemiş numunelerde bu durum iz kenarına dağılmış aşınma ürünleriyle daha geniş bir

görünümündedir. Bu durum toplam malzeme kaybı konusunda plazma nitrürlemenin TiN kaplamalara sağladığı katkının bir sonucudur.



Şekil 8.23: TiN kaplamaların OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri (a) aşınma iz görüntüleri, (b) aşınma iz genişlikleri, (c) aşınma iz yapıları.

TiN kaplamaların OCP altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda aşınma izi ve çevresindeki elementsel değişim incelenmiştir. Aşınma izini içeren kesitten alınan EDS görüntüsü ve analiz sonuçları Şekil 8.24'te verilmiştir.



Şekil 8.24: OCP altında TiN kaplamaların aşınma izi ve çevresinin EDS analizleri.

2,5 N ve 5 N yükler altında tüm TiN kaplamaların aşınma izi çizgisel spektrumunda hasarlar tespit edilmiştir. Ayrıca çizgisel spektrumda hasarların olduğu bölgelerde Fe elementinin tespiti kaplama tabakasının bu bölgelerde kalktığına göstergesidir. Kaplama hasarlarının bulunduğu bölgelerde yüksek oranda Fe ve O tespiti Fe_xO_y bileşiklerinin oluşumunu akla getirmektedir. Bunun nedeni deney sonrası havayla temas eden aşınmış bölgelerde demir oksit oluşumudur (Bandeira vd., 2013).

5 N yük altında plazma nitrülenmiş ve TiN kaplanmış numunede oluşan hasarlar diğer numunelere göre daha makul seviyededir. Diğer önemli sayılabilecek tespit ise aşınma iz bölgesinden alınan noktasal spektrumlarda oksijen bulunmasıdır. Bu durum TiN kaplamaların pasif tabaka oluşturmadaki kabiliyetinin bir teyididir. Ayrıca düşük miktarda da olsa EDS analizlerinde Ca elementinin tespiti deniz suyunun mikro çatlaklara eriştiğinin bir göstergesidir.

Aşınma ve korozyon ürünlerinin elementsel dağılımının belirlenmesi amacıyla tribokorozyon deneyleri sonrasında elde edilen elektrolit ICP-OES yöntemiyle incelenmiştir. TiN kaplamalara ait sonuçlar Tablo 8.2’de verilmiştir.

Tablo 8.2: TiN kaplamalara ait elektrolitin ICP-OES sonuçları.

Deneyler	Al (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Mo (ppm)	Ti (ppm)
2,5N-TiN	0,002	0,020	0,000	0,004	0,005	0,000
2,5N-PN- TiN	0,002	0,010	0,000	0,003	0,004	0,000
5N- TiN	0,010	0,546	0,003	0,012	0,006	0,018
5N-PN- TiN	0,006	0,080	0,000	0,007	0,005	0,017

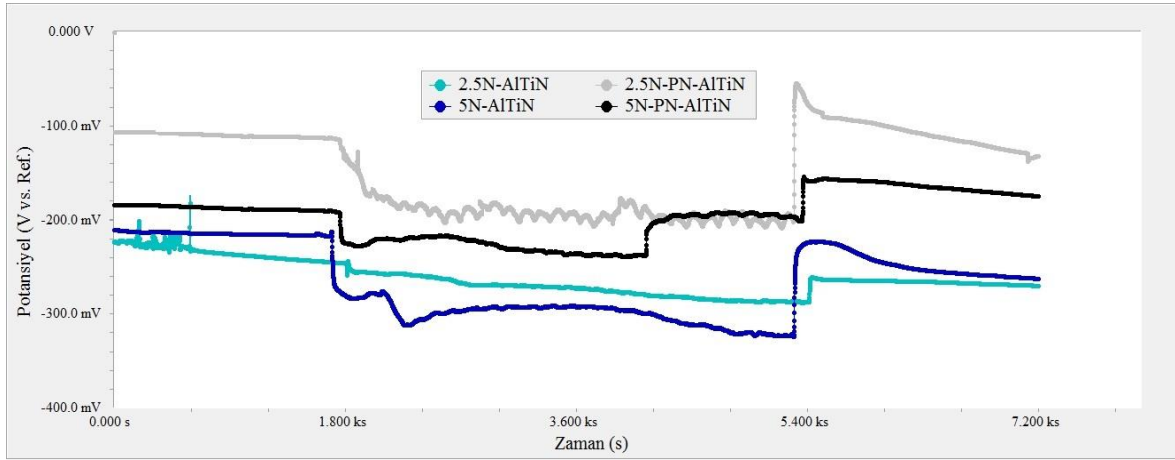
Analizler sonucunda plazma nitrülenmemiş numunelere ait elektrolitlerdeki Fe oranı diğer numunelerden bariz bir şekilde fazladır. Bu durum nitrüllemenin kaplamayı tribokorozyon etkilere karşı daha iyi koruduğunun kanıtıdır. 5 N yük altında plazma nitrülenmemiş numunenin açık devre potansiyelindeki tribokorozyon deneyi (5N-TiN) sonucunda elde edilen elektrolitteki Fe oranı diğer deneylerden oldukça yüksektir. SEM ve EDS analizlerinden artan yüklerle birlikte plazma nitrülenmemiş TiN kaplamada ciddi hasarlar olduğu söylenebilir. Cr elementi sadece 5N-TiN deneyinde oldukça düşük düzeyde tespit

edilmiştir. Tespit edilen Cr elementinin kaynağı bir krom-molibden çeliği olan altlık malzeme AISI 4140'tır. Buna ek olarak 2,5 N yük altında ICP-OES sonuçlarında Ti elementi tespit edilmezken, 5 N yük altında kaplamalardan Ti elementinin elektrolite karıştığı belirlenmiştir. Bu durum yük artışıyla kaplamada oluşan hasarın bir sonucudur. Tüm deneylerde düşük miktarda tespit edilen Al elementinin kaynağı kullanılan alümina bilyadır. Özellikle 5 N yük altında plazma nitrülenmemiş numunede (5N-TiN) Al değerinin yüksekliği kaplama tabakasının kalkmasıyla birlikte yüzey pürüzlülüğünün artması ve bilyadan ve altlık malzemeden daha fazla malzeme kaybı yaşanmasıyla açıklanabilir.

8.2.5 AlTiN Kaplama

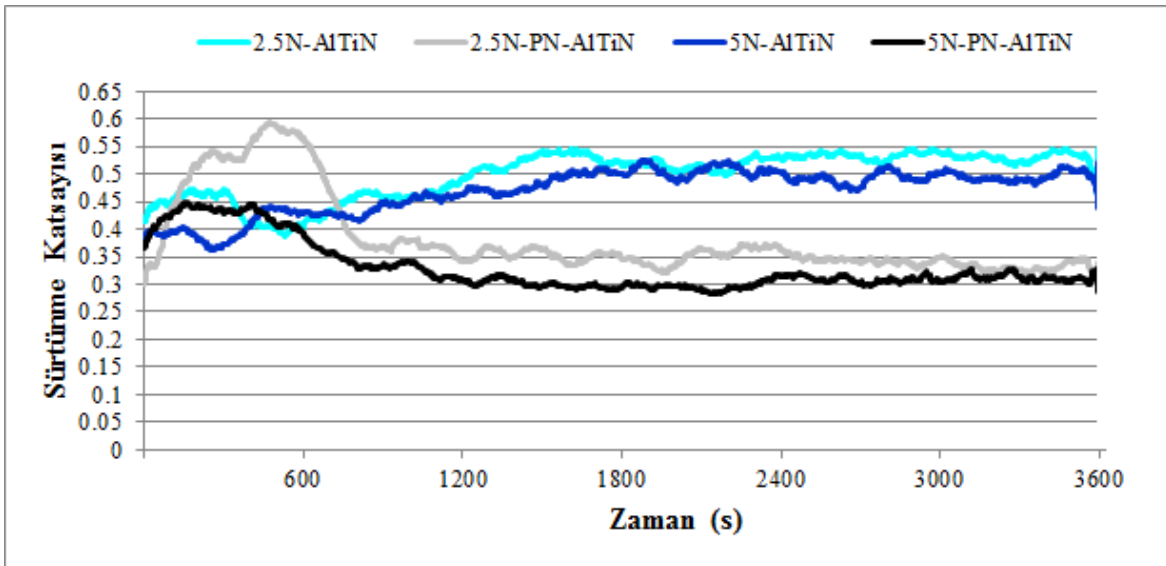
AlTiN kaplamaların OCP'sinin değişimi 2,5 N ve 5 N yük altında gözlemlenmiştir. Kaplama öncesi uygulanan plazma nitrülenmenin ve yükün etkisinin karşılaştırmalı incelenmesi amacıyla Şekil 8.25 hazırlanmıştır. 2,5 N yük altında plazma nitrüldenikten sonra kaplanan AlTiN kaplamanın (2,5N-PN-TiN) OCP'nin plazma nitrülenmeden kaplanan AlTiN kaplamaya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum 5 N yük altında da tekrarlanmıştır. Dolayısıyla plazma nitrüleme AlTiN kaplamaların korozyon potansiyelini ve dayanımı artırmıştır. OCP'deki değişim incelendiğinde tüm AlTiN kaplamaların aşınma öncesinde kararlı bir potansiyele sahip olduğu, aşınma ile birlikte potansiyelde düşüşün gerçekleştiği ve aşınmanın sonlanmasıyla birlikte potansiyelde yeniden artışın yaşandığı tespit edilmiştir. Aşınmanın durdurulmasından sonra geçen 1800 s sonunda tüm kaplamalar yeniden kararlı hale gelmiştir. AlTiN kaplamalarla ilgili dikkat çekici husus, kaplamaların paslanmaz çelikler gibi bir pasif tabaka oluşturduğudur. AlTiN kaplamaların farklı sıcaklıklarda yüzeylerinde yağlayıcı bir Al_2O_3 ve TiO_2 tabakası oluşturdukları da farklı araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Dejun ve Haoyuan, 2015). Şekil 8.25'te AlTiN kaplamaların açık devre potansiyeli altındaki pasifleşme davranışları görülmektedir. Bir diğer dikkat çekici nokta ise 5 N yük altında plazma nitrülenmemiş AlTiN kaplamanın (5N-PN-AlTiN) açık devre potansiyelinin 3600 s civarında potansiyelindeki ani artıştır. Potansiyeldeki bu ani artışın aşınma etkileriyle birlikte kaplamada oluşan hasarlarla ortaya çıktığı düşünülmektedir. Buna ek olarak potansiyeldeki artışın kaynağının aktif bir malzeme olan altlık AISI 4140'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü benzer durum AISI 4140 altlık malzemenin açık devre potansiyeli altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneylerinde

yaşanmıştır (Şekil 8.9). Bu davranışa neden olan mikro anodik hücreler ile aşınma izinde oluşan makro katodik hücrenin galvanik etkileşimidir.



Şekil 8.25: Plazma nitrürlü ve nitrürsüz AlTiN kaplamaların 2,5 N ve 5 N yük altında açık devre potansiyelleri.

Farklı yükler ve OCP altında AlTiN kaplamalara ait sürtünme katsayıları kayıt altına alınmıştır. 2,5 N ve 5 N yük altındaki sürtünme katsayılarının zamanla değişimi Şekil 8.26'da verilmiştir.



Şekil 8.26: Açık devre potansiyeli altında AlTiN kaplamaların sürtünme katsayıları.

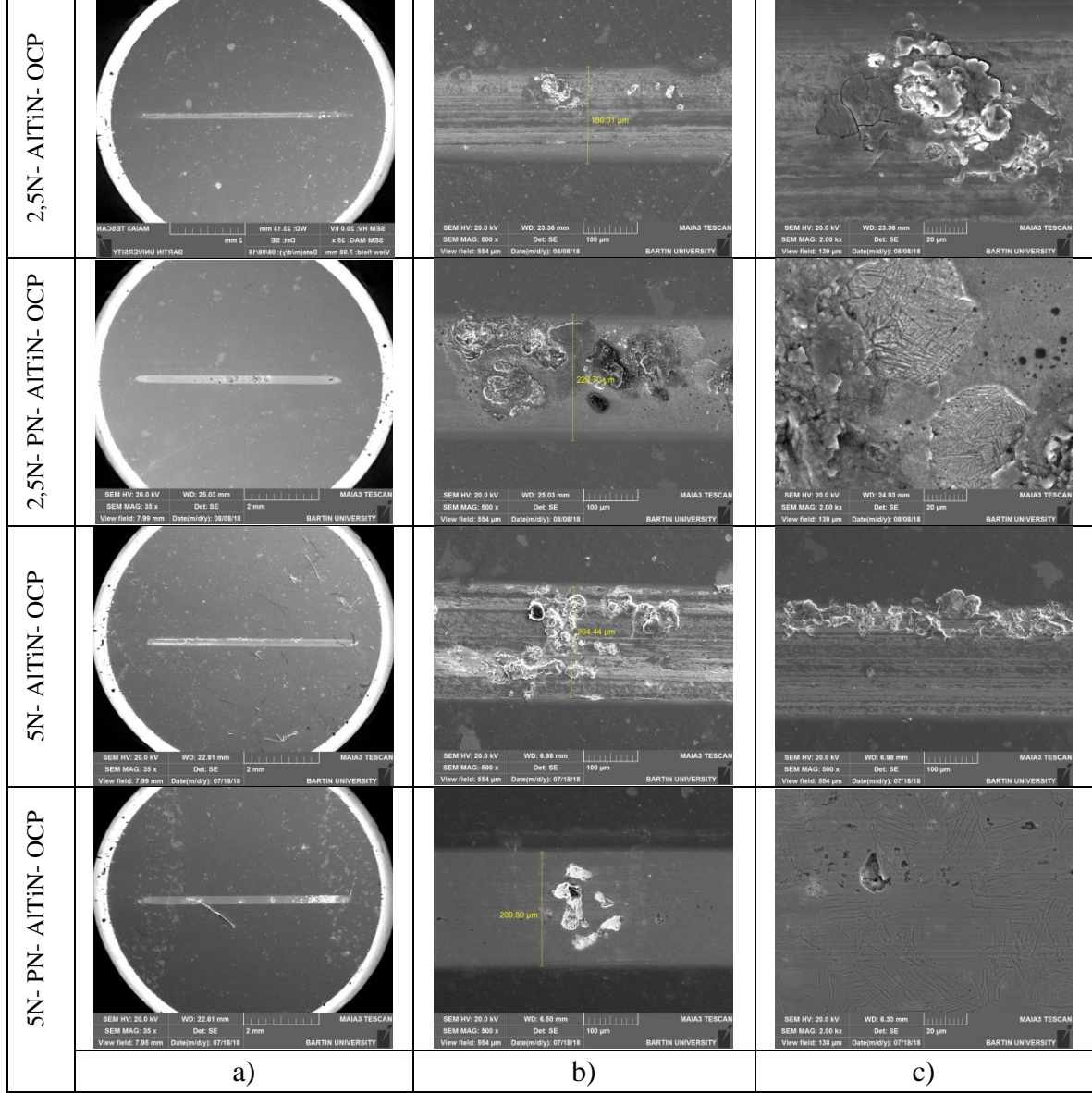
Her iki yük altında da plazma nitrürleşmiş numunelerin nitrürleşmemiş olanlara göre daha düşük bir ortalama sürtünme katsayısı değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Kaplama öncesi ısıl işlem uygulanarak yüzeyin sertleştirilmesi kaplamayı taşıyacak yüzeyin

mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Bunun sonucunda ise hem kaplama kalitesi hem de sürtünme katsayısı değeri azalmaktadır. Buna ek olarak yük artışının sürtünme katsayısını artırdığı Şekil 8.26'da açıkça görülmektedir. Diğer kaplamalardan farklı olarak AlTiN kaplamaların 2,5 N ve 5 N yükler altında birbirlerine oldukça yakın ortalama sürtünme katsayıları elde edilmiştir. Bu durumun temel nedeni, her iki yük etkisinde de kaplamada oluşan hasarlar sonucu altlık malzemeye erişilmesi ve bu nedenle benzer sürtünme katsayılarının ortaya çıkmasıdır. Karşılaştırma amacıyla AISI 4140 altlık malzemenin 5 N yük altındaki sürtünme katsayısı incelendiğinde ortalama sürtünme katsayısının 0.30-0.40 arasında değiştiği ve benzer şekilde 5 N yük altında AlTiN kaplamaların sürtünme katsayılarının da bu seviyelerde olduğu görülmektedir (Şekil 8.14-8.26). Bununla birlikte sadece bu verileri incelemek kesin bir kanıya varmak için yeterli sayılamaz. Aynı zamanda SEM, EDS ve optik mikroskop görüntüleri ile kaplama hasarlarının teyit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla Şekil 8.27-8.28 incelendiğinde tüm AlTiN kaplamaların açık devre potansiyelinde ciddi kaplama hasarlarının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Özellikle EDS görüntülerinde Fe elementinin tespiti altlık malzemeye erişildiğinin açık bir kanıtıdır.

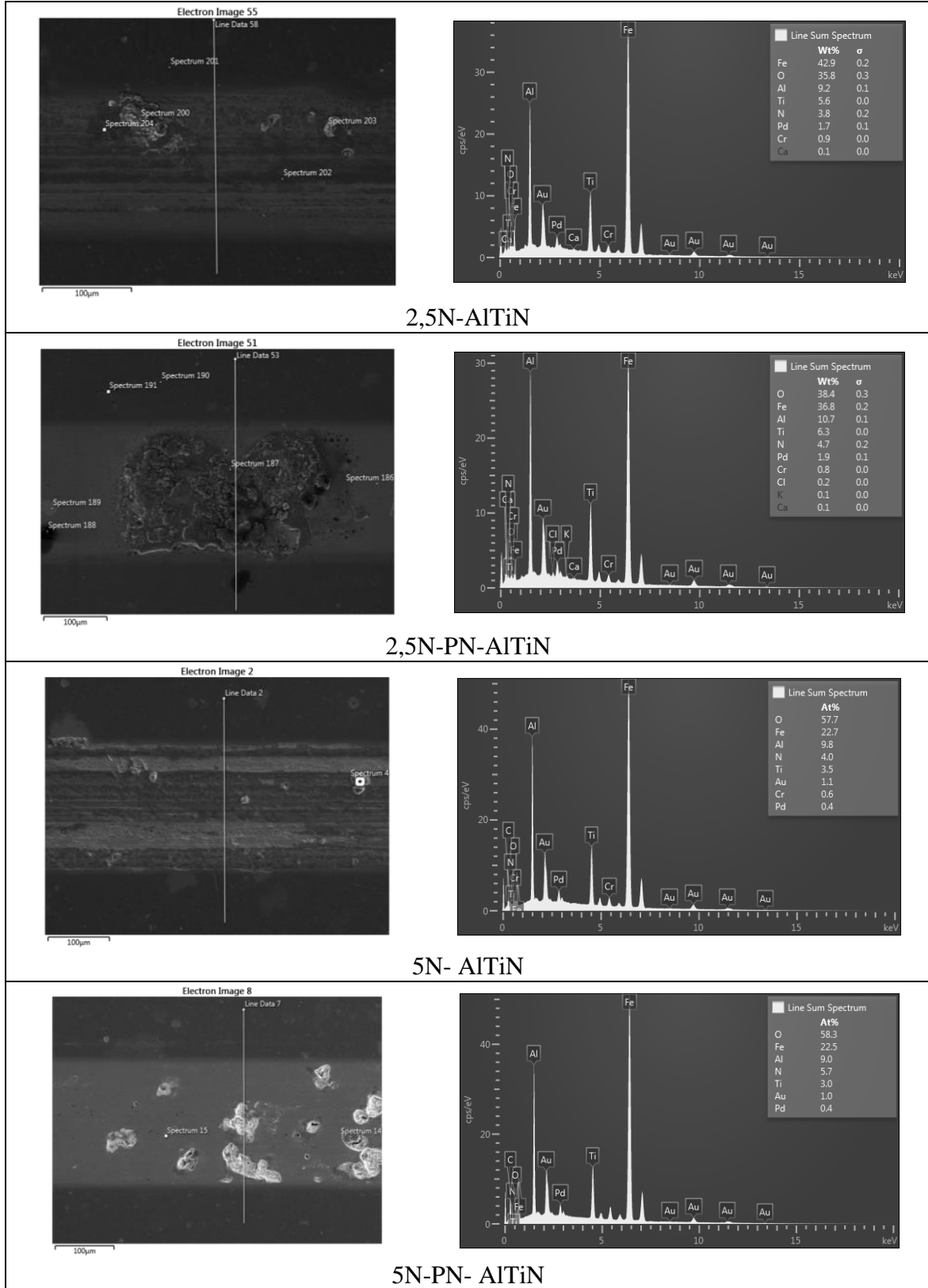
AlTiN kaplamalara ait aşınma izi ve çevresinin SEM görüntüleri incelendiğinde plazma nitrürlemenin olumlu bir etkisi tespit edilememiştir. Hatta aşınma iz genişlikleri incelendiğinde plazma nitrürlenmiş numunelerin nitrürlenmemiş numunelere göre aşınma izlerinin daha geniş olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte aşınma izi üzerinde yük ve plazma nitrürlemenin etkilerinin sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi ancak SEM ve optik mikroskoptan elde edilen görüntülerle değerlendirilebilir.

AlTiN kaplamaların OCP altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda aşınma izi ve çevresindeki elementel değişim incelenmiştir. Aşınma izini içeren kesitten alınan EDS görüntüsü ve analiz sonuçları Şekil 8.28'de verilmiştir. 2,5 N ve 5 N yükler altında tüm AlTiN kaplamaların aşınma izi çizgisel spektrumunda ciddi hasarlar tespit edilmiştir. Ayrıca çizgisel spektrumda hasarların olduğu bölgelerde Fe elementinin tespiti kaplama tabakasının bu bölgelerde kalktığının göstergesidir. AlTiN kaplamalara plazma nitrürlemenin olumlu etkileri diğer kaplama türlerine (CrN ve TiN) göre oldukça kısıtlı kalmıştır. Bununla birlikte 2,5 N ve 5 N yük altında plazma nitrürlenmiş ve AlTiN kaplanmış numunelerin (2,5N/5N-PN-AlTiN) aşınma izi yapısı incelendiğinde kaplamada hasar öncesi yorulmaya işaret eden buruşma benzeri görüntüler elde edilmiştir (Şekil 8.27). Diğer önemli sayılabilecek tespit ise aşınma iz bölgesinden alınan noktasal spektrumlarda

oksijen bulunmasıdır. Bu durum AlTiN kaplamaların pasif tabaka oluşturmada ki kabiliyetinin bir teyididir. Ayrıca düşük miktarda da olsa EDS analizlerindeki Na, Ca ve Cl elementinin tespiti deniz suyunun mikro çatlaklara sızdığına göstergesidir.



Şekil 8.27: AlTiN kaplamaların OCP altındaki aşınma mekanizması SEM görüntüleri (a) aşınma iz görüntüleri, (b) aşınma iz genişlikleri, (c) aşınma iz yapıları.



Şekil 8.28: OCP altında AlTiN kaplamaların aşınma izi ve çevresinin EDS analizleri.

Aşınma ve korozyon ürünlerinin elementsel dağılımının belirlenmesi amacıyla tribokorozyon deneyleri sonrasında elde edilen elektrolit ICP-OES yöntemiyle

incelenmiştir. AlTiN kaplamalara ait sonuçlar Tablo 8.3'te verilmiştir. Analizler sonucunda 2,5 N yük altında plazma nitrülenmiş ve nitrülenmemiş numunelere ait elektrolitlerdeki Fe oranı değişmezken 5 N yük altında plazma nitrülenmemiş numunedeki Fe elementi oranı daha fazla tespit edilmiştir. Bu durum nitrülenmenin AlTiN kaplamayı kısmi olarak da olsa tribokorozyon etkilerine karşı koruduğunun kanıtıdır. Buna ek olarak 2,5 N yük altında ICP-OES sonuçlarında Ti elementi tespit edilmezken 5 N yük altında kaplamalardan Ti elementinin elektrolite karıştığı belirlenmiştir. Bu durum yük artışıyla kaplamada oluşan hasarın bir sonucudur. Özellikle 5 N yük altında plazma nitrülenmemiş numunede Al değerinin yüksekliği kaplama tabakasının kalkmasıyla birlikte yüzey pürüzlülüğünün artması ve bilyadan ve altlık malzemedan daha fazla malzeme kaybı yaşanmasıyla açıklanabilir.

Tablo 8.3: AlTiN kaplamalara ait elektrolitin ICP-OES sonuçları.

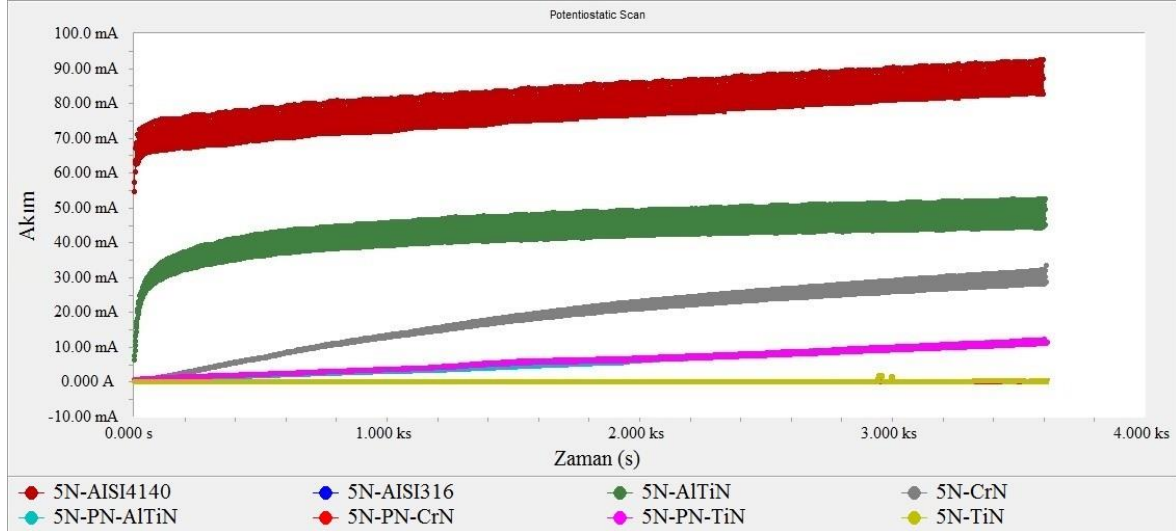
Deneyler	Al (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Mo (ppm)	Ti (ppm)
2,5N-AlTiN	0,002	0,015	0,000	0,004	0,005	0,000
2,5N-PN- AlTiN	0,002	0,015	0,000	0,003	0,004	0,000
5N- AlTiN	0,013	0,080	0,000	0,007	0,005	0,017
5N-PN- AlTiN	0,007	0,055	0,000	0,007	0,004	0,018

8.3 Potansiyostatik Gerilim Altında Tribokorozyon Davranışı

8.3.1 0,3 V Gerilim

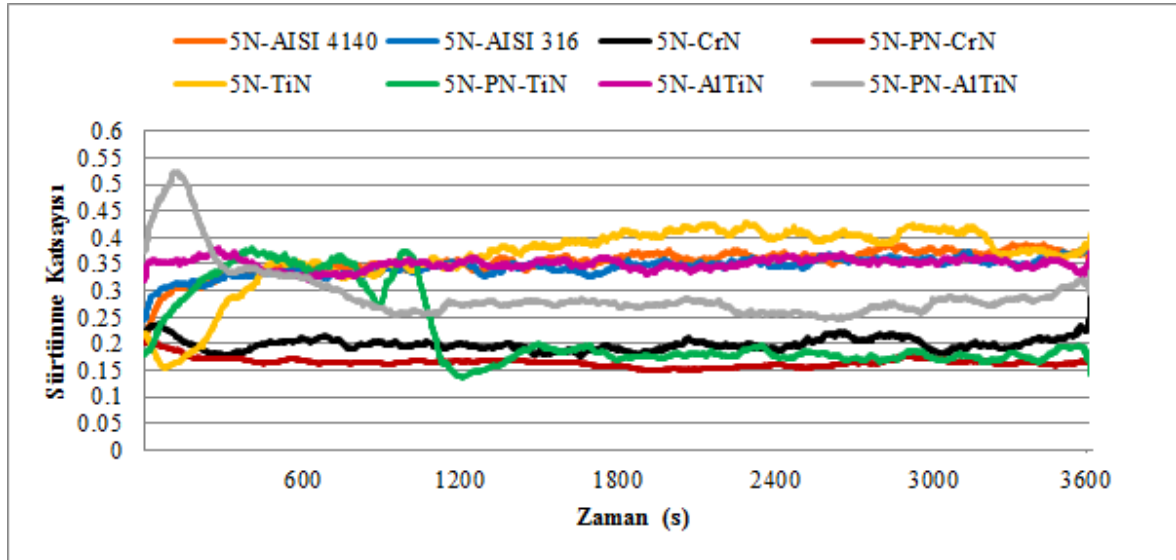
Tribokorozyon araştırmalarında potansiyostatik gerilim (sabit gerilim) altında malzemelerin veya kaplamaların davranışlarının belirlenmesi malzeme bozunum mekanizmalarının anlaşılmasına önemli katkılar sunmaktadır. Sinerjistik etkilerin belirlenebilmesi açık devre potansiyeline ek olarak potansiyostatik ölçümlerle mümkündür. Bu amaçla 0,3 V anodik gerilim altında tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 5 N yük ve 0,3 V sabit gerilim altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda elde edilen akım değerleri Şekil 8.29'da verilmiştir. Akım yoğunlukları aşınma etkileriyle birlikte zamanla artış göstermiştir. En yüksek akım değeri AISI 4140 malzemedan tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun artışı malzeme bozunumunun korozyon kaynaklı olarak

artışının bir göstergesidir. Akım yoğunluğu yüksek olan malzemeler daha fazla korozyona uğramaktadır. Korozyon hızı en yüksek malzeme AISI 4140 olarak belirlenmiştir. Plazma nitrürsüz AlTiN ve CrN kaplamaların korozyon hızı diğer kaplamalara göre yüksektir.



Şekil 8.29: 0,3 V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında zamanla akımdaki değişim.

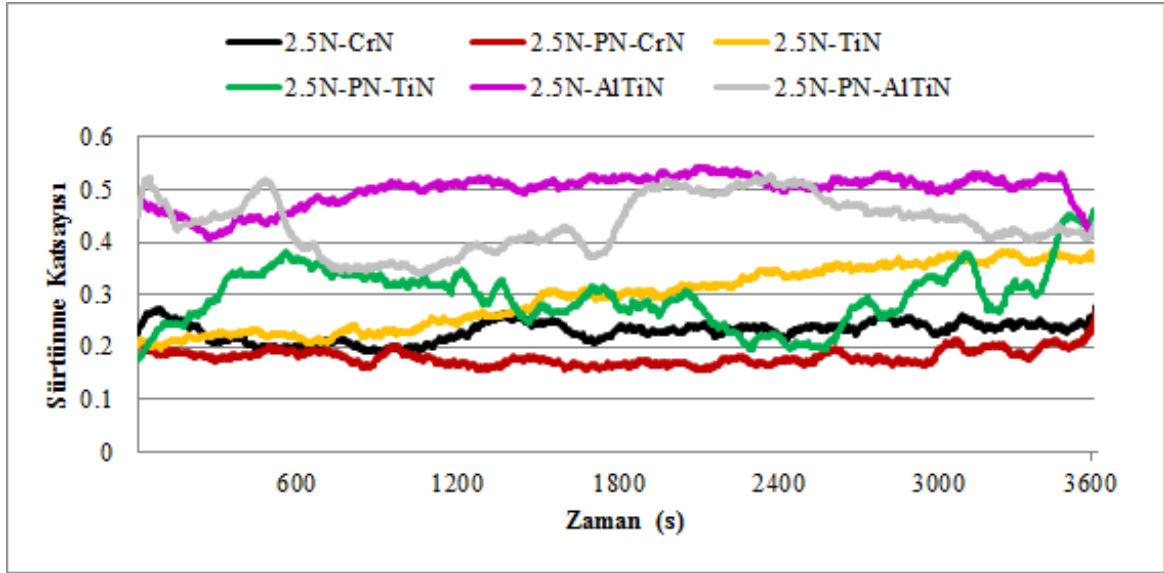
0,3 V gerilim altında malzemelerin ve kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları kayıt altına alınmış, Şekil 8.30-8.31’de verilmiştir.



Şekil 8.30: 0,3 V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında sürtünme katsayıları.

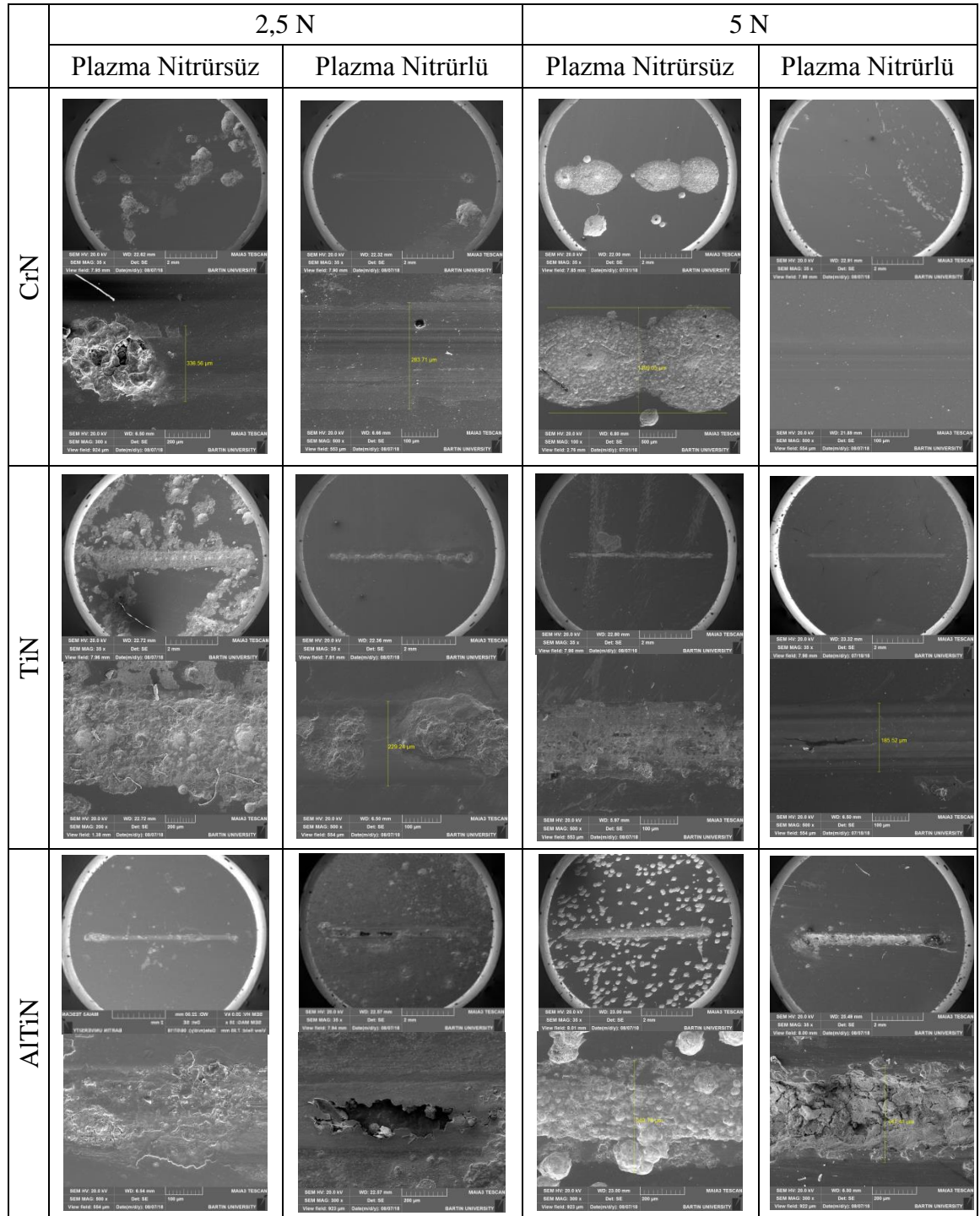
Her iki yük altında da ortalama en düşük değerler plazma nitrürlenmiş CrN, TiN ve plazma nitrürlenmemiş CrN kaplamalarda elde edilmiştir. CrN kaplamaların sürtünme ve aşınma

değerlerinin azaltılmasında plazma nitrülmenin olumlu etkisi tespit edilmiştir. Benzer bulgu Bandeira vd., (2013) tarafından da tespit edilmiştir. 5 N yük altında en yüksek ortalama sürtünme katsayısı değerleri AlTiN kaplamalarda elde edilmiştir. Bununla birlikte tribokorozyon davranışlarının anlaşılması için sürtünme katsayılarının SEM görüntüleriyle karşılaştırılması gerekmektedir.



Şekil 8.31: 0,3 V potansiyostatik gerilim ve 2,5 N yük altında sürtünme katsayıları.

Kaplamaların potansiyostatik gerilim altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneylerine ait SEM görüntüleri Şekil 8.32’de verilmiştir. Buna göre tüm kaplamalarda plazma nitrülmenin olumlu etkileri gözlenmektedir. Bununla birlikte çukurcuk oluşumu ve galvanik etkilerden kaynaklı lokal korozyon hasarları dikkat çekicidir. Özellikle plazma nitrülenmemiş CrN ve AlTiN kaplamaların 5 N yük ve 0,3 V sabit gerilim altındaki tribokorozyon deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri yoğun çukurcuk korozyonu etkilerini gözler önüne sermektedir. Ortaya çıkan hasar mekanizmaları farklı araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir (Chen vd., 2016; Ma vd., 2017). Anodik gerilim altında hasar oluşmayan tek kaplama plazma nitrülenmiş CrN kaplama (2,5N/5N-PN-CrN) olmuştur. Genel itibariyle plazma nitrülenmiş TiN kaplamaların da başarılı bir tribokorozyon davranışı sergiledikleri, bununla birlikte lokal hasarlara sahip oldukları söylenebilir. Buna ek olarak AlTiN kaplamalarda gözlemlenen genel korozyon ve çukurcuk korozyonu hasarları deniz suyu ortamı için bu kaplama türünün verimli bir uygulama olamayacağını göstermektedir.



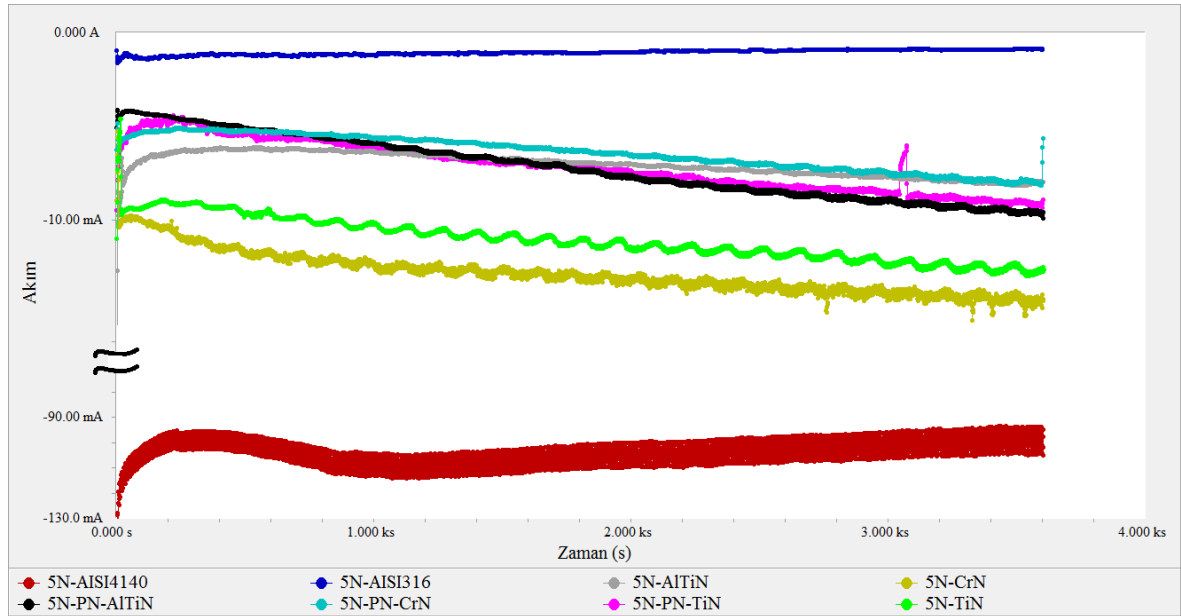
Şekil 8.32: 0,3 V anodik potansiyel altında tüm kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

8.3.2 (-1) V Gerilim

Tribokorozyon çalışmalarında sinerjistik etkilerin belirlenebilmesi için elektrolit içinde sadece mekanik etkilerden kaynaklı malzeme kaybının belirlenmesi gerekmektedir. Bu durum ancak çalışma elektrotuna katodik koruma uygulanarak sağlanabilmektedir. Katodik

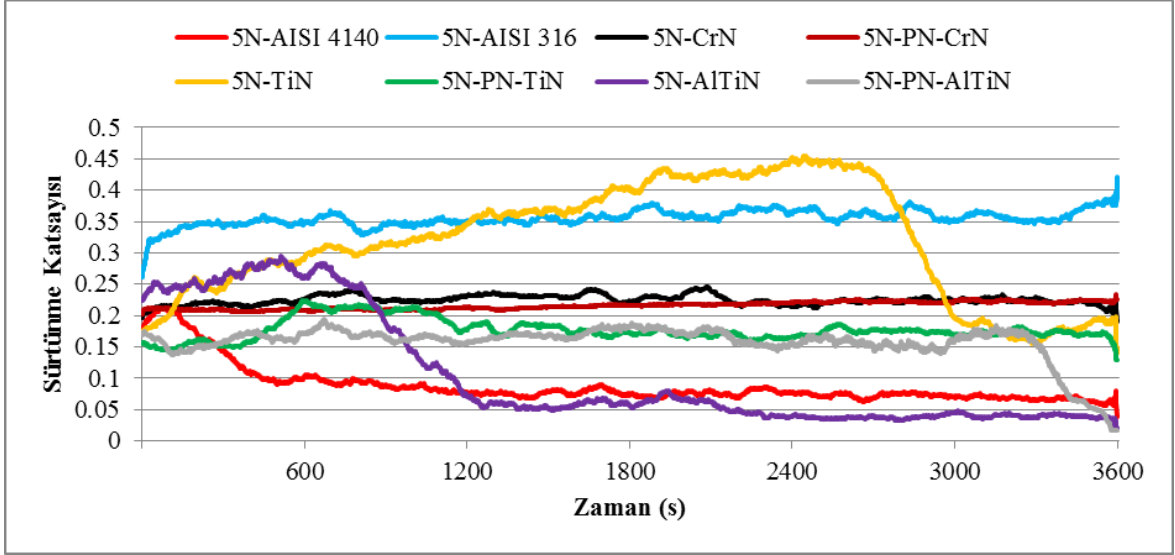
korumanın mutlak suretle sağlanabildiği gerilim ise ASTM standartlarına göre (-1) V olarak ifade edilmektedir.

5 N yük ve (-1) V gerilim altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda AISI 316, AISI 4140 ve tüm kaplamalara ait akım yoğunluğu değişimi Şekil 8.33'te verilmiştir. Katodik korumanın sağlanabilmesi için akım değerlerinin negatif olması gerekmektedir. Şekil 8.33 incelendiğinde tüm malzeme ve kaplamalarda katodik korumanın başarıyla sağlandığı görülmektedir. Bu durumda gerçekleştirilen tribokorozyon deneylerinde elde edilen malzeme kayıpları sadece mekanik etkilerden kaynaklıdır ve korozyon kayıpları söz konusu değildir.

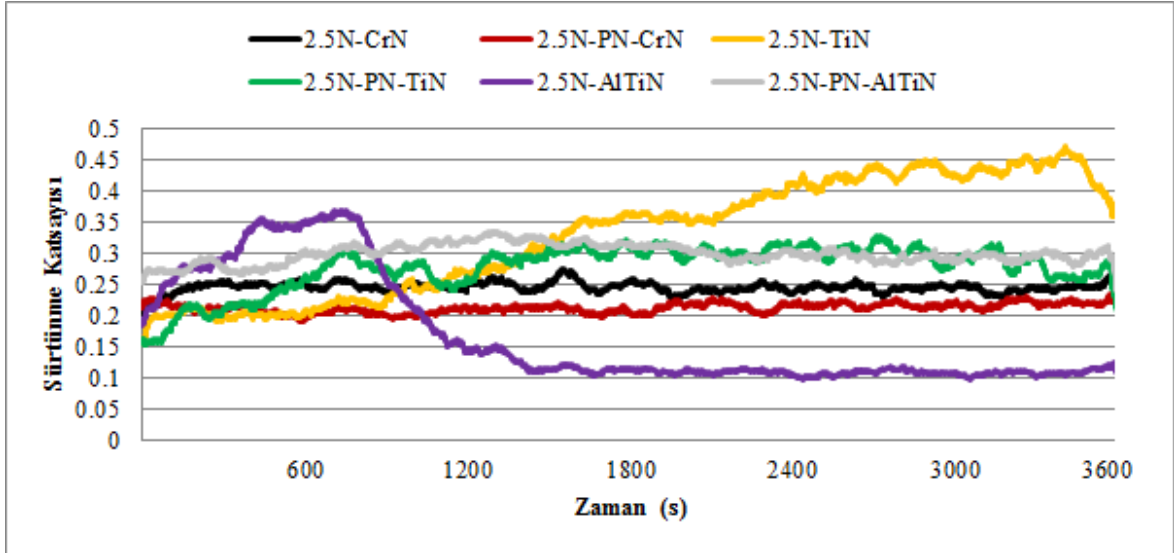


Şekil 8.33: (-1) V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında zamanla akımdaki değişim.

Katodik gerilim altında sürtünme katsayılarındaki değişim kayıt altına alınmıştır. Şekil 8.34-8.35 sırasıyla 2,5 N ve 5 N yük altındaki malzeme ve kaplamaların ortalama sürtünme katsayılarını vermektedir. Her iki grafikteki plazma nitrülenmemiş TiN ve AlTiN kaplamalara ait sürtünme katsayılarındaki aşırı dalgalanma, bu kaplamalarda mekanik hasarların baskın olduğu fikrini uyandırmaktadır. Her iki yükte de CrN kaplamalar kararlı sürtünme katsayılarına sahiptir.

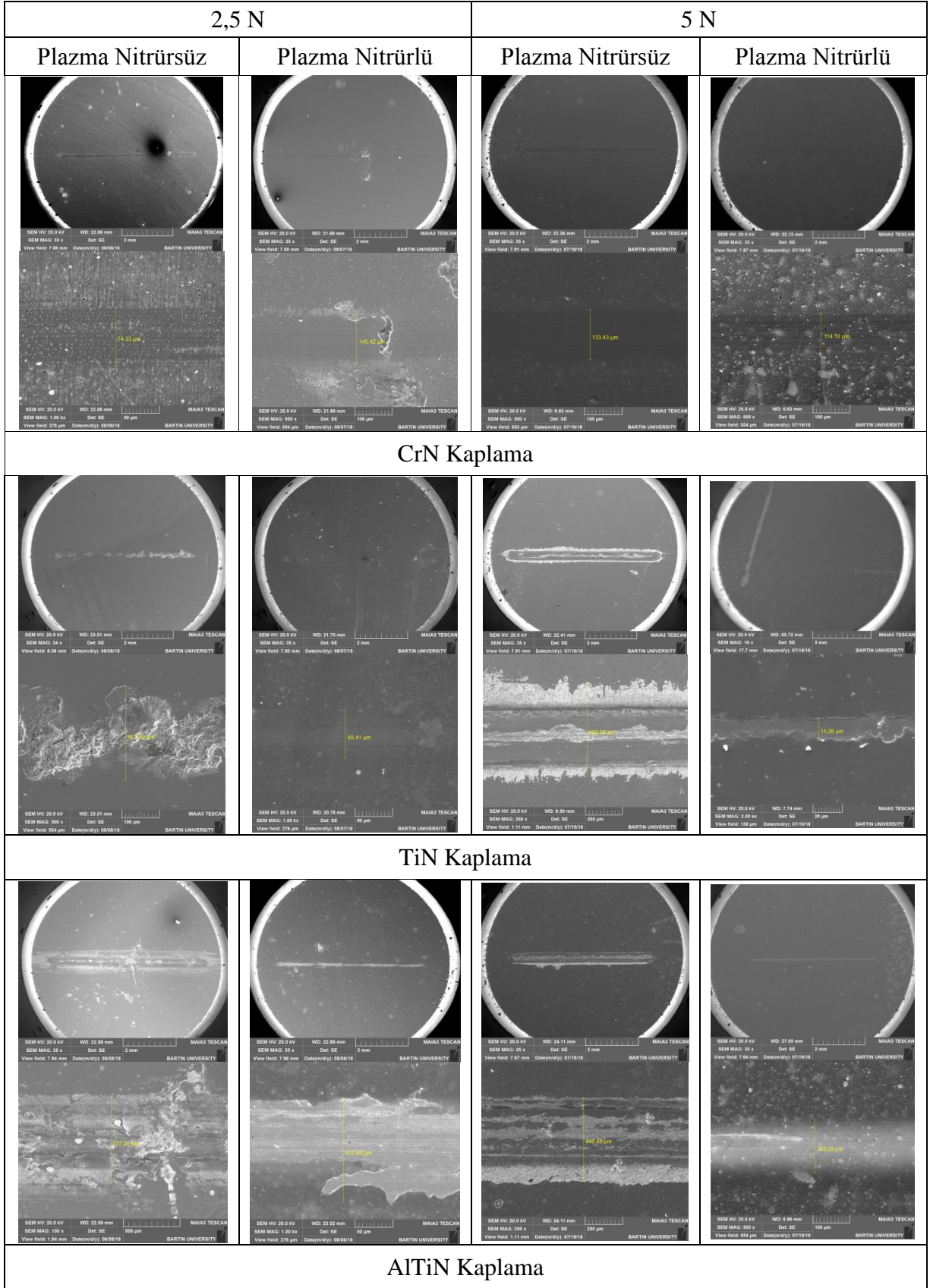


Şekil 8.34: (-1) V potansiyostatik gerilim ve 5 N yük altında sürtünme katsayıları.



Şekil 8.35: (-1) V potansiyostatik gerilim ve 2,5 N yük altında tüm kaplamaların sürtünme katsayıları.

Katodik gerilim altında kaplamaların mekanik davranışlarının anlaşılması amacıyla Şekil 8.36'daki SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinde plazma nitrürlenmiş CrN ve TiN kaplamalarda fark edilir mikro düzeyde bir mekanik hasar tespit edilememiştir. Plazma nitrülenmemiş CrN kaplamalarda lokal, TiN kaplamalarda kazıma ve iz kenarlarında biriktirme ve AlTiN kaplamalarda ise tabakalı kırılmalar şeklinde hasarlar tespit edilmiştir. Katodik koruma altında en fazla hasarın görüldüğü kaplama AlTiN olmuştur.



Şekil 8.36: (-1) V katodik potansiyel altında tüm kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

8.4 Karşılaştırmalı Değerlendirmeler (Tartışma)

8.4.1 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

Tüm malzeme ve kaplamalara ait PDP eğrileri korozyon ve tribokorozyon şartlarında elde edilmiştir. Yük altında (tribokorozyon) gerçekleştirilen potansiyodinamik taramalarda aşınma etkileriyle birlikte akımda dalgalanmalar meydana gelmiştir. 5 N yük altındaki tribokorozyon şartlarında en düşük korozyon potansiyeli değeri AISI 4140 malzemede, en yüksek korozyon potansiyeli değeri ise AISI 316 malzemede elde edilmiştir. Kaplamalardan plazma nitrülenmiş CrN ve TiN en yüksek korozyon potansiyeline sahip olanlardır ve AISI 316 malzemeye yakın değerlere ulaşmışlardır. Buna ek olarak yük artışıyla birlikte korozyon potansiyelleri azalmıştır.

AISI 316 malzemenin korozyon ve tribokorozyon şartlarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde (Şekil 8.2) anodik kolda akım yoğunluğunun değişmediği geniş bir bölge tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun değişmediği bu bölge pasifleşmenin sağlandığı bölgedir. Kaplamalar ve AISI 4140 altlık malzemelerde pasif bölge AISI 316 kadar geniş değildir.

Korozyon şartlarına göre aşınma altında potansiyeli artan tek kaplama türü AlTiN olmuştur. Diğer tüm malzeme ve kaplamalarda yük etkisiyle potansiyelde düşüş gözlemlenmiştir. AlTiN kaplamalardaki bu sıra dışı davranış SEM, EDS analizleri ve optik mikroskop görüntüleriyle anlaşılmaya çalışılmıştır. SEM, EDS ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde tüm potansiyel ve yüklerde AlTiN kaplamalarda yoğun hasarların meydana geldiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla kaplama tabakasının büyük oranda kalktığı ve nitrülenmiş tabakaya inildiği tespit edilmiştir. Potansiyodinamik taramalarda 2 V gibi oldukça yüksek anodik potansiyele erişilmesi kaplama tabakasının açık devre ve 0,3 V koşullarına göre daha fazla hasara uğraması anlamına gelmektedir. AlTiN kaplamaların potansiyellerindeki artış aşınma iz bölgesi ile aşınmayan bölge arasında galvanik çift oluşumu nedeniyle ortaya çıkmıştır. Lopez vd., (2015)'e göre aşınmayan bölgede ortaya çıkan çukurcuklardan kaynaklı çok sayıda anodik hücre ile katodik tavır sergileyen aşınma izi galvanik çift oluşturmaktadır. Bununla birlikte aşınma koşulları altında nitrür tabakasına erişilmesi de potansiyel artışının bir nedeni olabilir.

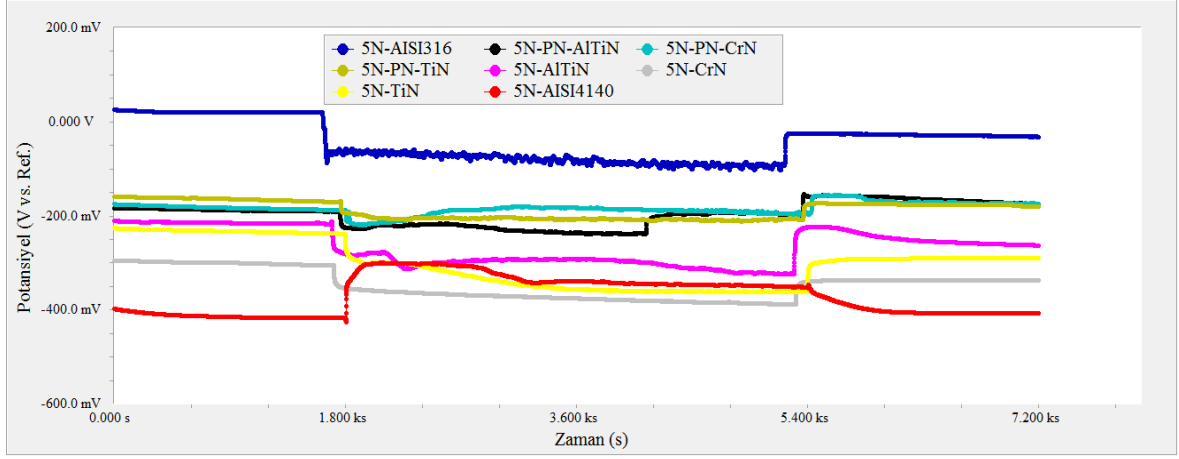
8.4.2 Farklı Gerilimler Altında Tribokorozyon Davranışı

Farklı gerilimler (-1 V, OCP, 0,3 V) ve yükler (2,5 N, 5 N) altındaki tribokorozyon davranışlarının karşılaştırılması malzeme kayıpları, mekanik etkiler, korozyon etkileri ve aşınma-korozyon sinerjisi hakkında oldukça faydalı verilerin edinilmesini sağlamıştır.

Tüm kaplama ve altlık malzemelerin 5 N yük altında OCP'deki değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.37'de verilmiştir. En düşük açık devre potansiyeli AISI 4140, en yüksek ise AISI 316 paslanmaz çelikte tespit edilmiştir. Kaplamaların korozyon potansiyelleri bu iki malzemenin korozyon potansiyelleri arasında tespit edilmiştir.

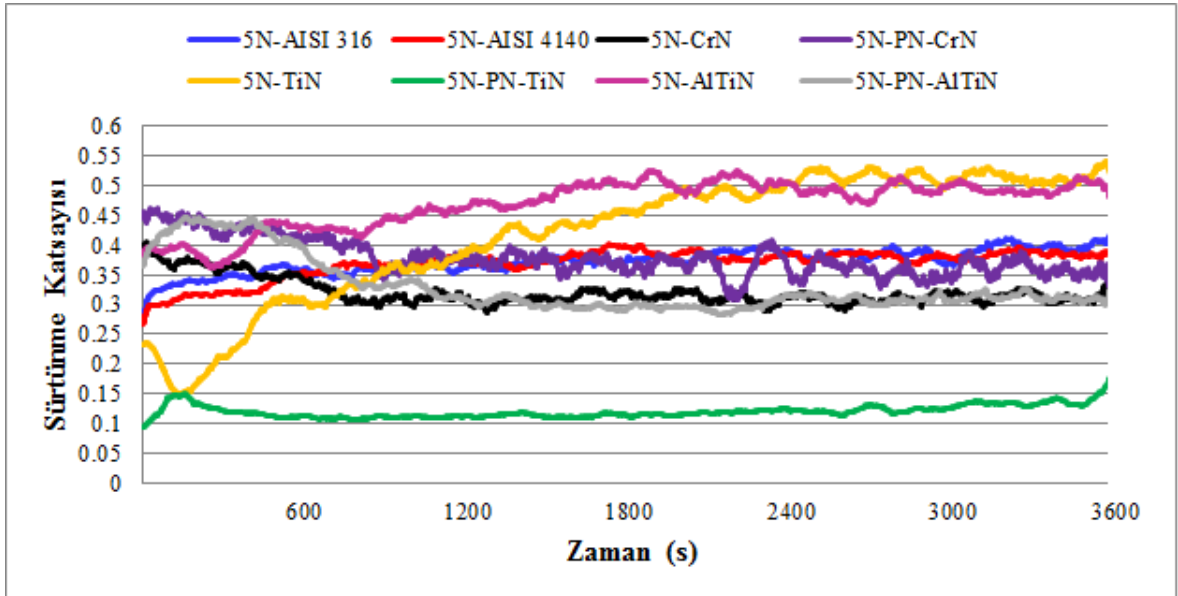
OCP altındaki deneylerde aktif (AISI 4140) ve pasif (AISI 316 ve FBB kaplamalar) malzemelerin tribokorozyon davranışları konusunda da önemli veriler elde edilmiştir. Pasif tabakaya sahip malzemelerde aşınma etkisiyle birlikte korozyon potansiyeli düşerken aktif malzemelerde bu durum tam tersi şekilde potansiyelde artışla sonuçlanmıştır. Aşınma etkisiyle pasif malzemelerdeki potansiyel düşüşü koruyucu oksit tabakasının bozulmasından, aktif malzemelerdeki potansiyel artışı ise aşınma iz bölgesi ile aşınmayan bölge arasında galvanik çift oluşumundan kaynaklanmaktadır.

OCP altında kaplamalar içinde en yüksek korozyon potansiyeline plazma nitrülenmiş CrN (5N-PN-CrN) sahiptir. Benzer şekilde plazma nitrülenmiş TiN kaplama da (5N-PN-CrN) üstün korozyon dayanımı göstermektedir. Kaplamalar arasında OCP altında en düşük korozyon potansiyeline ise plazma nitrülenmemiş CrN (5N-CrN) sahiptir. Bu duruma iz bölgesi dışında ortaya çıkan çukurcuk korozyonunun neden olduğu SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. AISI 316 ve tüm kaplamalarda pasif tabaka varlığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte aşınma etkileriyle birlikte pasif tabakanın bozulduğu ve aşınma etkilerinin ortadan kalkmasıyla yeniden pasifleşmenin sağlandığı potansiyeldeki değişimlerden anlaşılmaktadır. Tüm kaplamaların korozyon potansiyeli altlık malzeme olan AISI 4140'dan yüksektir. Bu durum kaplamaların altlık malzemeyi korozyona karşı koruduğunun bir göstergesidir (Keawhan vd., 2012).



Şekil 8.37: Tüm kaplama ve altlık malzemelerin 5 N yük altında açık devre potansiyelleri.

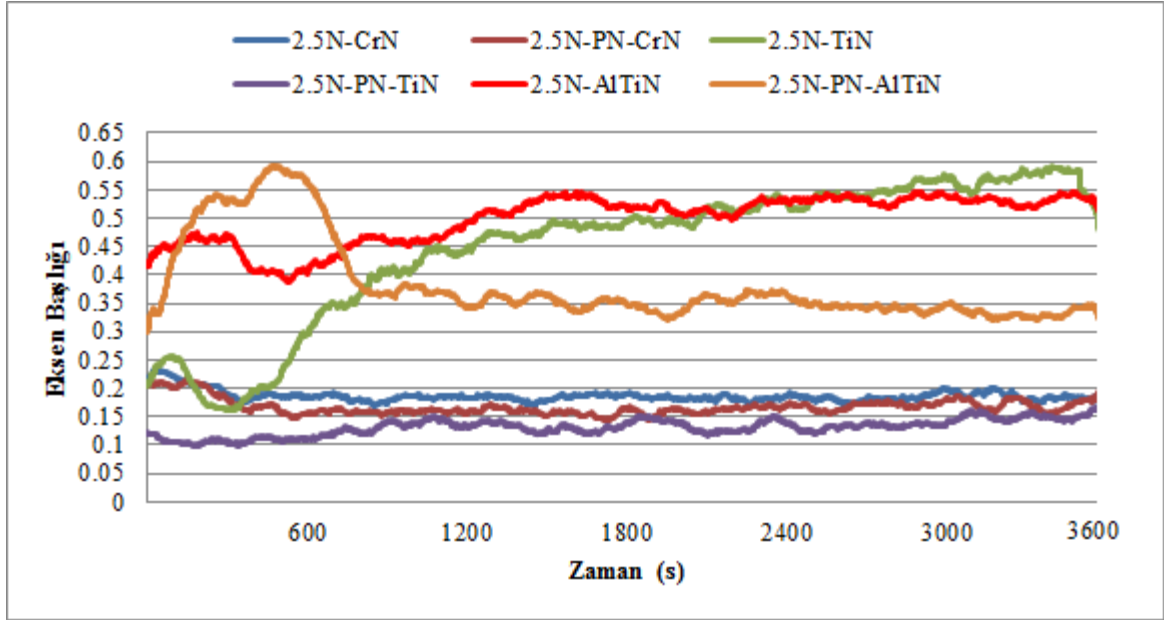
Tüm kaplama ve altlık malzemelerin 5 N yük altındaki sürtünme katsayılarının zamana bağlı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.38’de verilmiştir. En düşük ortalama sürtünme katsayısı plazma nitrülenmiş TiN kaplamada, en yüksek ortalama sürtünme katsayısı ise plazma nitrülenmemiş AlTiN (5N-AlTiN) kaplamada elde edilmiştir. AISI 4140 ve AISI 316 malzemelerin deniz suyu ortamındaki ortalama sürtünme katsayıları birbirlerine oldukça yakındır. Bu durumun temel nedeni bu iki malzemenin mekanik özelliklerinin birbirlerine oldukça yakın olmasıdır.



Şekil 8.38: Tüm kaplama ve malzemelerin 5 N yük altında sürtünme katsayıları.

Tüm kaplamalara ait 2,5 N yük altındaki ortalama sürtünme katsayılarının zamana bağlı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.39’da verilmiştir. En düşük ortalama sürtünme

katsayısı 5 N yük altında olduğu gibi plazma nitrülenmiş TiN kaplamada (2,5N-PN-TiN), en yüksek ortalama sürtünme katsayısı ise plazma nitrülenmemiş AlTiN (2,5N-AlTiN) kaplamada elde edilmiştir. En kararlı ortalama sürtünme katsayıları plazma nitrülenmemiş ve nitrülenmiş CrN kaplamalarda elde edilmiştir.



Şekil 8.39: Tüm kaplamaların 2,5 N yük altında sürtünme katsayıları.

Tribokorozyon çalışmalarında sürtünme katsayılarının yalnız başına değerlendirilmesi bir anlam ifade etmemektedir. Kaplamada oluşabilecek oyuklanma korozyonu gibi hasarlar malzeme ve kaplamaların tribokorozyon davranışını tamamıyla etkilediğinden değerlendirmelerin SEM, EDS ve optik mikroskop analizleriyle birlikte ele alınmasını gerekli kılmaktadır. Bu açıdan sonuçlar irdelendiğinde her iki yük altında en düşük sürtünme katsayısı değerine sahip plazma nitrülenmiş TiN kaplamalarda lokal hasarlar bulunduğu Şekil 8.23-8.24'ten teyit edilebilir. Diğer yandan ortalama sürtünme katsayısı düşük olan plazma nitrülenmemiş CrN ve AlTiN kaplamalarda da benzer lokal hasarların bulunduğu Şekil 8.19-8.20 ve Şekil 8.27-8.28'den anlaşılabilir. Tüm kaplamaların OCP altında ortalama sürtünme katsayıları, SEM, EDS ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde en başarılı kaplamanın plazma nitrülenmiş CrN kaplama olduğu belirlenmiştir. CrN kaplamaların deniz suyu ortamında sürtünme katsayılarının potansiyel artışıyla birlikte artış gösterdiği literatürden anlaşılmaktadır (Ma vd., 2017). Bununla birlikte elde edilen sürtünme katsayıları da literatürle uyum içindedir. Farklı potansiyeller altında özellikle plazma nitrülenmemiş CrN kaplamalarda delaminasyona neden olan

mikro çatlaklar gözlemlenmiştir. Deniz suyu ortamında mikro çatlakların oluşumu farklı araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir (Chen vd., 2016; Shan vd., 2015). Özellikle Cl iyonlarının bu çatlaklara ulaşması çukurcuk korozyonunu, dolayısıyla da korozyon hasarlarını artırıcı bir etkide bulunmaktadır (Chen vd., 2016).

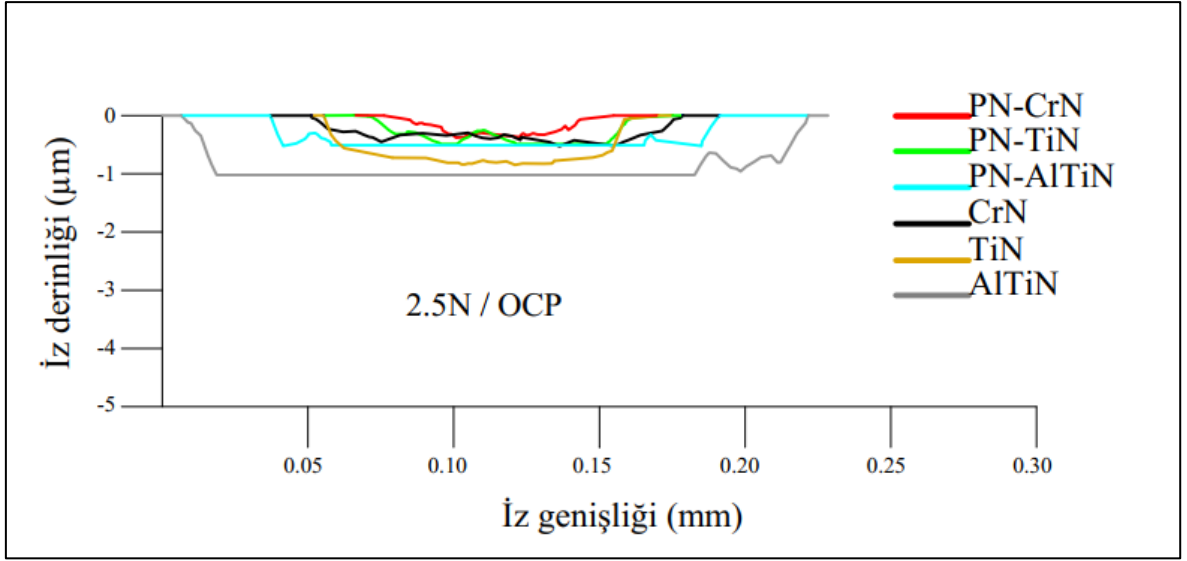
AISI 4140 altlık malzeme üzerine TiN kaplamaların açık devre potansiyeli altında gösterdiği düşük sürtünme katsayısı değeri Vera vd., (2011) tarafından yapılan çalışmada da ortaya konmuştur. Vera vd., (2011) 7,84 N yük altında TiN kaplamanın farklı bağıl nem ortamlarındaki ortalama sürtünme katsayısı değerini CrN kaplamalara göre daha düşük olarak belirlemiştir. Diğer yandan malzeme kayıpları da benzer şekilde TiN kaplamada CrN kaplamadan daha fazla elde edilmiştir. Shan vd., (2013) TiN kaplamaların hava, distile su ve deniz suyu içindeki triboelektrokimyasal durumlarını incelenmiş ve TiN kaplamaların en düşük sürtünme katsayısı değerini deniz suyu ortamında elde ettiğini tespit edilmiştir. Bununla birlikte aynı çalışmada en fazla malzeme kaybının da deniz suyu ortamında gerçekleştiği belirlenmiştir.

TiN kaplamalarda oluşan hasar mekanizmalarından birisi de çukurcuk korozyonudur. Li vd., (2003) tarafından yapılan çalışmada CrN kaplamalardaki kadar yoğun olmasa da çukurcuk oluşumu (özellikle anodik potansiyellerde) TiN kaplamalar için de gözlemlenmiştir. TiN kaplamalarla ilgili bir başka çalışmada Lyons vd., (1997) tarafından plazma nitrürlenmiş AISI 4140 altlık malzeme üzerine yapılan TiN kaplanarak metanol içinde sürtünme ve aşınma davranışı incelenmiştir. Lyons vd., (1997) tarafından yapılan çalışmada da TiN kaplamanın ortalama sürtünme katsayısı bu çalışmadaki değerlere yakın bulunmuştur. Bununla birlikte çalışmada kaplama hasarlarının oluştuğu da bildirilmiştir.

8.4.3 Aşınma Korozyon Sinerjisi ve Toplam Malzeme Kaybı

Tribokorozyon çalışmalarının en önemli çıktılarından biri olan aşınma ve korozyon arasındaki sinerjizmin belirlenmesi farklı potansiyeller altında aşınma izinden gerçekleşen malzeme kayıplarının değerlendirilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla tüm tribokorozyon deneylerinden sonra optik mikroskop yardımıyla aşınma izi kesit alanları çıkarılmıştır.

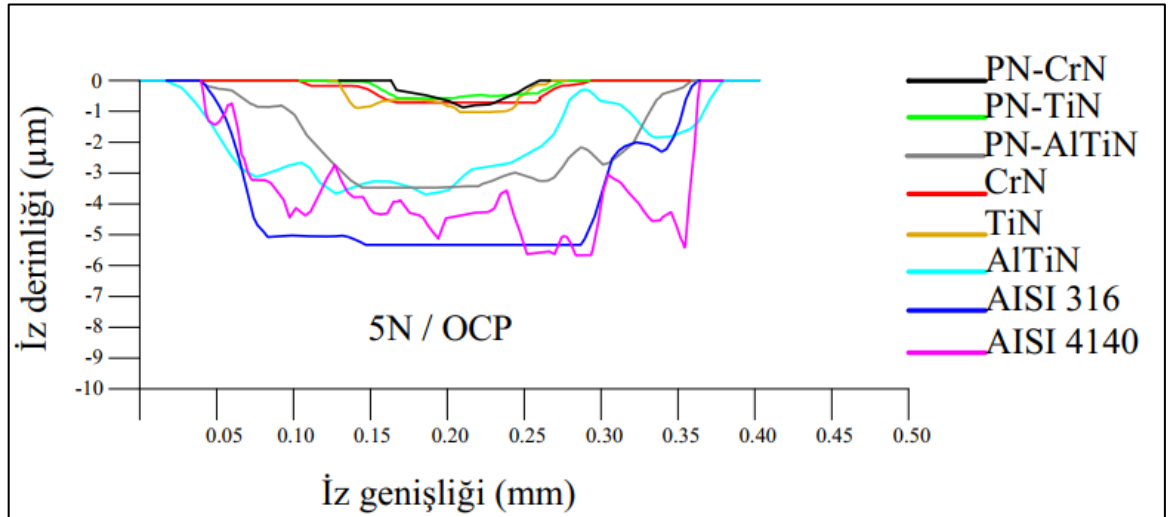
Karşılaştırmalı değerlendirmeler yapabilmek için 2,5 N yük ve OCP altında ortaya çıkan kaplama izi kesitleri üst üste bindirilerek Şekil 8.40'ta verilmiştir.



Şekil 8.40: 2,5 N yük ve OCP altında tüm kaplamalara ait aşınma izi kesitleri.

Şekil 8.40'a göre en derin ve geniş aşınma izi kesiti plazma nitrülenmemiş AlTiN kaplamada, en yüzeysel kesit ise plazma nitrülenmiş CrN kaplamada tespit edilmiştir.

Karşılaştırmalı değerlendirmeler yapabilmek için 5 N yük ve OCP altındaki aşınma izi kesitleri de üst üste bindirilerek Şekil 8.41'de verilmiştir.

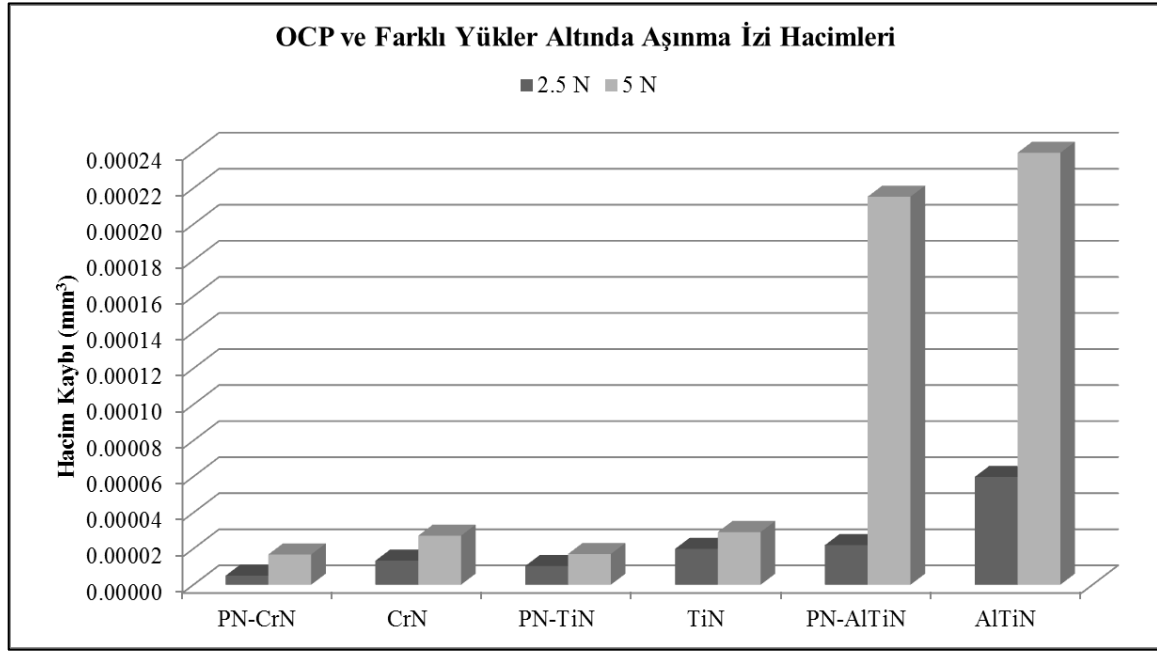


Şekil 8.41: 5 N yük ve OCP altında tüm kaplama ve malzemelere ait aşınma izi kesitleri.

Şekil 8.41'e göre en büyük aşınma izi kesitleri AISI 4140 ve AISI 316 malzemelerde tespit edilmiştir. Kaplamalar arasında AlTiN kaplamaların aşınma iz derinlikleri ve genişlikleri diğer kaplamalara göre fazladır. En düşük aşınma izi kesiti plazma nitrülenmiş CrN

kaplamada elde edilmiştir. Plazma nitrülenmiş TiN ve nitrülenmemiş CrN ve TiN kaplamalar da benzer şekilde düşük aşınma izi kesitine sahiptir.

2,5 N ve 5 N yükler ve OCP altında tüm kaplamaların aşınma izlerinden gerçekleşen malzeme kayıplarının karşılaştırmalı analizi Şekil 8.42’de verilmiştir.

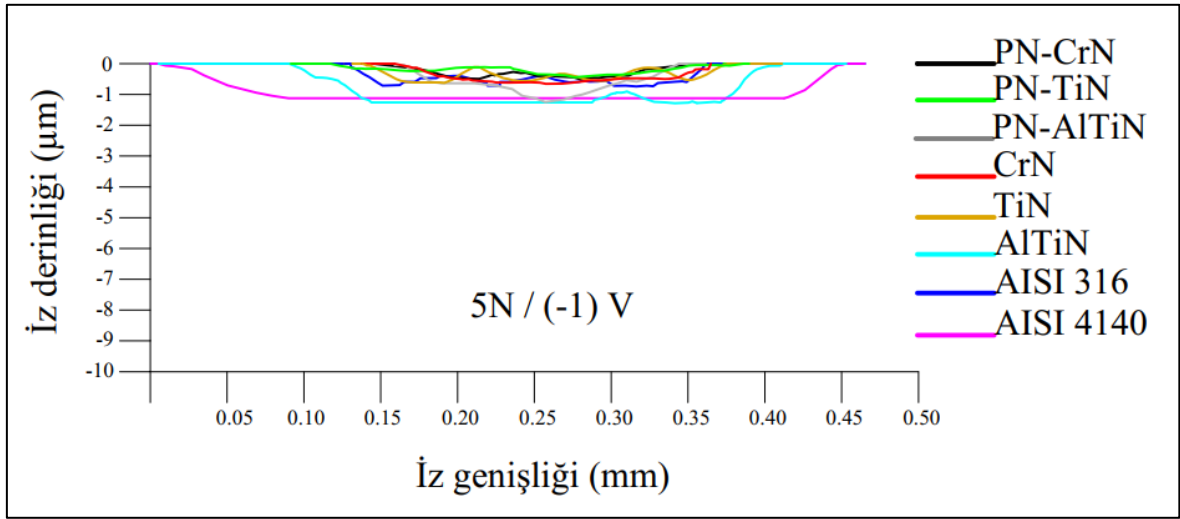


Şekil 8.42: OCP ve farklı yükler altında aşınma izi hacimleri.

Şekil 8.42’ye göre artan yük miktarıyla birlikte aşınma izinden gerçekleşen malzeme kayıpları artmıştır. Plazma nitrülsüz kaplamaların aşınma izi hacimleri, plazma nitrürlü kaplamalara göre daha fazladır. Bu da plazma nitrüllemenin malzeme kayıplarını azaltmadaki başarısının bir kanıtıdır. OCP altında uygulanan yük miktarının artışı en fazla AlTiN kaplamaların malzeme kayıplarını etkilemiştir. CrN ve TiN kaplamalarda yük artışıyla birlikte 2 kat artan malzeme kayıpları, AlTiN kaplamalar için neredeyse 5 kat artış şeklinde sonuçlanmıştır.

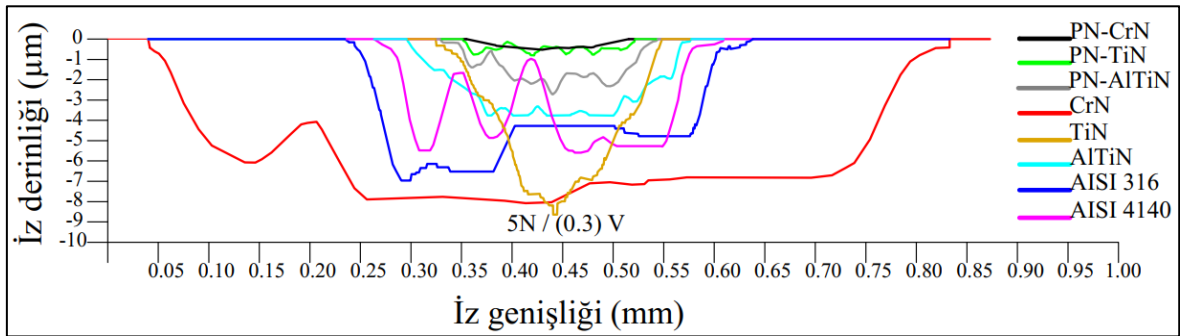
5 N yük ve (-1) V gerilim altında tüm kaplama ve malzemelerin aşınma iz kesitlerinin karşılaştırmalı analizi Şekil 8.43’te verilmiştir. Sadece mekanik etkilerin gözlemlendiği, korozyonun ihmal edilebilecek düzeyde olduğu (-1) V katodik gerilim altında aşınma iz kesitlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 8.43’e göre en düşük aşınma izi kesit alanına plazma nitrülenmiş CrN kaplama ve en yüksek aşınma izi kesit alanına ise plazma

nitrürlenmemiş TiN kaplama sahiptir. Plazma nitrürlü TiN kaplamalardaki malzeme kayıplarının nedeni SEM görüntülerinden mekanik hasarlar olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.43: 5 N yük ve (-1) V gerilim altında tüm kaplama ve malzemelere ait aşınma izi kesitleri.

5 N yük ve 0,3 V gerilim altında tüm kaplama ve malzemelerin aşınma iz kesitlerinin karşılaştırmalı analizi Şekil 8.44'te verilmiştir.

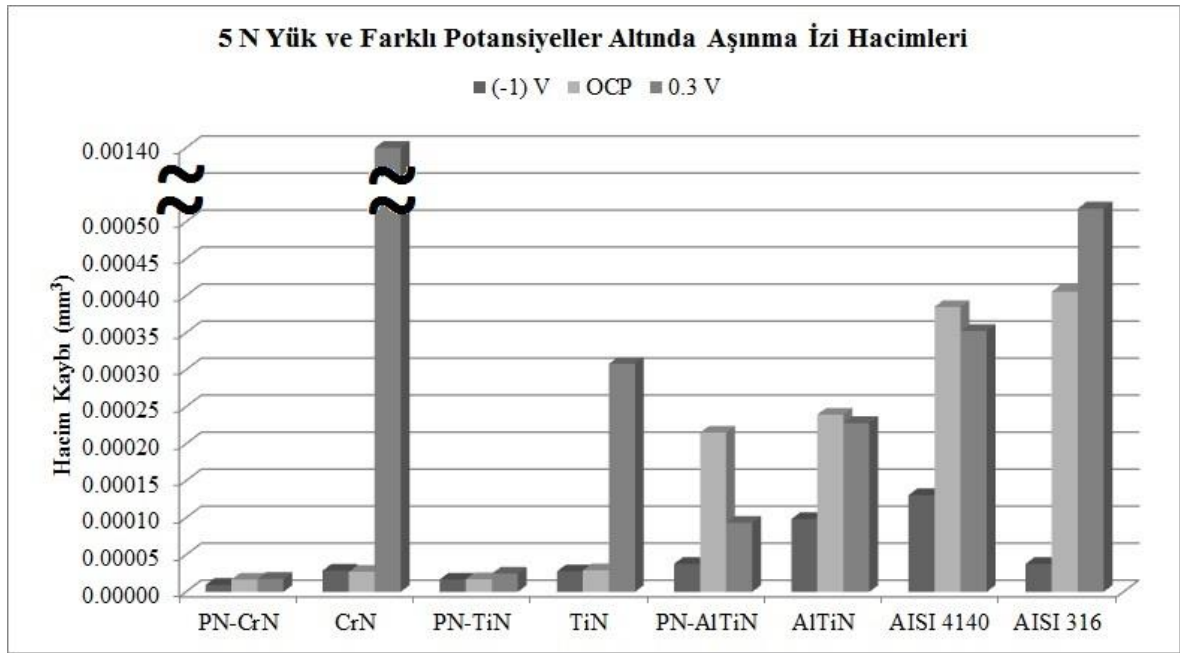


Şekil 8.44: 5 N yük altında ve 0,3 V gerilim altında tüm kaplama ve malzemelere ait aşınma izi kesitleri.

Korozif dayanımın test edildiği 0,3 V anodik gerilim altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda ortaya çıkan aşınma izi kesit alanları OCP ve katodik potansiyellere göre daha büyüktür (Şekil 8.41-8.43-8.44). Bunun en önemli nedenlerinden biri anodik potansiyel altında bazı malzeme ve kaplamalarda çukurcuk korozyonunun ortaya çıkmasıdır. Özellikle 5 N yük altında plazma nitrürlenmemiş CrN kaplamada makro düzeyde çukurlar oluşmuştur. Anodik gerilim altında en düşük aşınma izi kesitine diğer

potansiyelerde olduğu gibi plazma nitrülenmiş CrN kaplama sahiptir. Benzer şekilde plazma nitrülenmiş TiN kaplama da düşük aşınma izi kesitine sahiptir. AISI 4140 ve AISI 316 birbirlerine yakın aşınma izi kesitlerine sahip olmakla birlikte her ikisinde de çukurcuk korozyonu gözlemi yapılmıştır.

Tüm kaplama ve malzemelerin 5 N yük ve farklı potansiyeller altında aşınma izinden gerçekleşen malzeme kayıplarının karşılaştırılabilmesi maksadıyla Şekil 8.45 hazırlanmıştır.



Şekil 8.45: 5 N yük ve farklı potansiyeller altında aşınma izi hacimleri.

Şekil 8.45'e göre tüm potansiyelerde en yüksek aşınma ve korozyon dayanımını plazma nitrülenmiş ve CrN kaplanmış numuneler sergilemiştir. 5 N yük altında plazma nitrülenmiş ve CrN kaplanmış numunelerin aşınma izi kesitleri ve malzeme kayıpları en düşük seviyededir. Ayrıca 5 N yük altında CrN kaplamaların aşınma iz ve genişlikleri Chen vd., (2016) tarafından yapılan çalışmayla oldukça uyumludur. Plazma nitrülenmiş TiN kaplamalar da deniz suyunda üstün tribokorozyon davranışı göstermiştir. Bununla birlikte TiN kaplamalarda CrN kaplamalardan farklı olarak lokal hasarların tespit edildiğini de belirtmekte fayda vardır. Özellikle plazma nitrülsüz TiN kaplamalarda anodik potansiyellere gidildikçe çukurcuk ve genel korozyon etkisiyle malzeme kayıpları artmıştır. Deniz suyu ortamında AlTiN kaplamaların başarılı sonuçlar vermediği hem daha

önceki sonuçlardan hem de aşınma izi kesitlerinden gerçekleşen malzeme kayıplarından tespit edilmiştir.

Tüm malzeme ve kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda aşınma izinden gerçekleşen malzeme kayıpları miktarı katodik potansiyelde en az, OCP’de orta ve anodik potansiyelde en fazla olacak şekilde sıralanmıştır. Bu durum mekanik ve elektrokimyasal etkilerin aşınma ve korozyon arasındaki sinerjizmi belirlediğinin açık bir göstergesidir. Bununla birlikte farklı kaplama türleri için anodik, OCP ve katodik potansiyeller altındaki aşınma-korozyon sinerjizmi Ma vd., (2017) ve Wang vd., (2016) tarafından da bu çalışmayla benzer şekilde tespit edilmiştir.

8.4.4 Ekonomik Değerlendirme

Deniz suyu ortamında metaller üzerindeki tribokorozyon kaynaklı malzeme kayıplarının en aza indirilmesine katkı sağlamayı amaçlayan bu çalışmanın başarı göstergelerinden birisi de mühendislik ekonomisi açısından uygulanabilir olmasıdır. Bu amaçla hazırlanan Tablo 8.4’te 30 mm çapında, 1 m boyunda AISI 4140 ve AISI 316 malzemelerden imal edilmiş dolu mil çubuğun (şaftın) ve bu milin plazma nitrülenip FBB yöntemle CrN, TiN, AlTiN kaplanmasının 2019 yılı için Türkiye şartlarındaki vergiler dahil ortalama fiyatları bulunmaktadır.

Tablo 8.4: Malzeme ve kaplamaların Türkiye şartlarındaki fiyatları.

Malzeme/kaplama	Birim fiyat (Amerikan Doları- $\$$) (30 mm çapında, 1 m boyunda dolu mil)
AISI 4140	9,00 $\$$
AISI 316	35,25 $\$$
Plazma nitrüleme	2,50 $\$$
FBB kaplama	17,50 $\$$

Tablo 8.4’e göre AISI 316 paslanmaz çelik yerine FBB yöntemle kaplanmış AISI 4140 çelik kullanımı %17,73 daha karlıdır. Sonuç olarak deniz suyu ortamında plazma nitrülenmiş ve doğru seramik ince filmle kaplanmış AISI 4140 çeliğin paslanmaz çelikler yerine kullanımı ekonomik açıdan mümkündür.

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

9.1 Sonuçlar

Bu çalışmada birçok değişkenle birlikte AISI 4140, AISI 316 ve nitrür esaslı seramik ince film kaplamaların (CrN, TiN ve AlTiN) deniz suyu ortamındaki tribokorozyon davranışları anlaşılmaya çalışılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır:

1. Potansiyodinamik polarizasyon taramalarında AlTiN kaplamalar dışında tüm malzeme ve kaplamaların korozyon potansiyeli tribokorozyon şartlarında düşmüştür. Bu durum aşınma etkilerinin korozyon potansiyelini düşürmesinin bir sonucudur. AlTiN kaplamaların tribokorozyon şartlarında potansiyel artışına galvanik çift oluşumu neden olmuştur.
2. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde AISI 316 malzemenin polarizasyon grafiğinde pasif bölge açık bir şekilde tespit edilmiştir. FBB biriktirmeli kaplamalarda da AISI 316 malzeme kadar geniş olmasa da pasif bölge tespit edilmiştir.
3. Tüm deneylerde yük artışıyla birlikte korozyon potansiyelinin düştüğü gözlemlenmiştir.
4. Plazma nitrürlü kaplamaların aşınma izi hacimleri, plazma nitrürlü kaplamalara göre daha fazladır. Plazma nitrüleme deniz suyu ortamında gerçekleşen kayma aşınmalı tribokorozyonda malzeme kayıplarını azaltmıştır.
5. OCP altında uygulanan yük miktarının artışı en fazla AlTiN kaplamaların malzeme kayıplarını etkilemiştir. CrN ve TiN kaplamalarda yük artışıyla birlikte 2 kat artan malzeme kayıpları, AlTiN kaplamalar için neredeyse 5 kat artış şeklinde sonuçlanmıştır.

6. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde plazma nitrürlenmiş tüm kaplamaların korozyon potansiyeli yüksektir. Dolayısıyla altlık malzemeye uygulanan plazma nitrürleme işlemi korozyon dayanımı açısından başarılı olmuştur.
7. Açık devre potansiyeli altında gerçekleştirilen tribokorozyon deneylerinde AISI 316 ve tüm kaplamalarda aşınma etkisiyle pasif oksit tabakasındaki bozulma potansiyel ve akım yoğunluğu değerlerinden anlaşılmıştır. Diğer yandan aktif bir malzeme olan AISI 4140'da ise aşınma ile birlikte potansiyelde artış ortaya çıkmıştır. Potansiyeldeki artışın sebebi aşınma iz bölgesi ile aşınmayan yüzey arasında galvanik çift oluşumu olarak tespit edilmiştir. Aşınmayan yüzeyin anot olarak davranmasına neden olan çukurcuk korozyonu bulguları SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Ayrıca deniz suyu içerisinde bekletilen AISI 4140 numunenin yüzeyinde korozyon ürünlerinin (pas) biriktiği açık devre potansiyelinden anlaşılmıştır.
8. Tüm kaplamalarda pasif tabaka oluşumu aşınma iz bölgesi ve yakınından alınan SEM ve EDS görüntüleriyle tespit edilmiştir. EDS analizlerinde tespit edilen yüksek orandaki oksijen varlığı kaplamaların yüzeylerinde Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 oluştuğunu doğrulamıştır.
9. Açık devre potansiyeli altında tespit edilen ortalama sürtünme katsayısı en düşük kaplama plazma nitrürlenmiş TiN olmuştur. Bununla birlikte genel hasar değerlendirmesi yapıldığında tribokorozyon davranışı açısından plazma nitrürlenmiş CrN kaplamanın daha başarılı olduğu değerlendirilmektedir.
10. Analizler sonucunda kaplama ve malzemelerde tespit edilen aşınma ürünleri üç cisimli kazımalı aşınma yapısının ortaya çıktığını göstermiştir.
11. Açık devre koşulları altında artan yük miktarıyla korozyon potansiyelinde düşüş, sürtünme katsayısında ise artış tespit edilmiştir.
12. Açık devre potansiyeli altında elde edilen SEM, EDS ve optik mikroskop görüntülerinde farklı hasar mekanizmaları tespit edilmiştir. Bu hasarların bir kısmı yorulma kaynaklı mikro çatlaklar, tabakalı kırılmalar şeklinde kendini gösteren

mekanik kaynaklı hasarlarken, bir kısmı da çukurcuk oluşumu, mikro çatlaklara Cl iyonu sızıntısı sonucu ortaya çıkan korozyon kaynaklı hasarlardır.

13. Açık devre potansiyelinde elde edilen EDS ve ICP-OES sonuçlarında tespit edilen Fe elementi kaplamalarda altlık malzemeye erişecek şekilde hasarların oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ICP-OES sonuçlarında, özellikle plazma nitrülenmiş kaplamaların açık devre potansiyelindeki tribokorozyon deneylerinden elde edilen elektrolitlerde, yüksek oranda Al elementi tespit edilmiştir. Al elementinin kaynağını, AlTiN kaplamalar hariç tutulursa, alümina bilyanın oluşturduğu kesindir. Bu sonuç plazma nitrülenmenin kaplamaların sertlik değerini artırdığının bir kanıtı olmuştur.
14. Anodik potansiyel altında malzeme ve kaplamalarda çukurcuk korozyonu gözlemlenmiştir. Özellikle plazma nitrülenmemiş CrN kaplamada makro düzeyde çukurlar oluşmuştur. Anodik potansiyel altında AISI 4140 ve AISI 316 birbirlerine yakın aşınma izi kesitlerine sahip olmakla birlikte her ikisinde de çukurcuk korozyonu gözlenmiştir. Anodik potansiyel altında en yoğun çukurcuk korozyonu oluşumu plazma nitrülsüz AlTiN kaplamalarda tespit edilmiştir.
15. Tüm malzeme ve kaplamalara katodik gerilim başarıyla uygulanmıştır. -1 V gerilim altında tüm malzeme ve kaplamaların akım değerleri negatif değerlikli olarak tespit edilmiştir. Katodik potansiyel altında korozyondan korunma sağlandığından aşınma sonucu malzeme kayıpları azalmıştır. Katodik potansiyelde gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri incelendiğinde en yüksek mekanik hasarların AlTiN kaplamalarda, en düşük ise CrN kaplamalarda olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TiN kaplamalarda da kazıma etkileri tespit edilmiştir.
16. Tüm gerilimler (-1 V, OCP, 0,3 V) altında aşınma izinde en düşük malzeme kaybı plazma nitrülenmiş CrN kaplamada tespit edilmiştir. Benzer şekilde plazma nitrülenmiş TiN kaplamada aşınma izinde düşük malzeme kaybına sahiptir.
17. Farklı potansiyeller (-1 V, OCP, 0,3 V) ve yükler (2,5 N ve 5 N) altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda plazma nitrülenmiş ve CrN kaplanmış numuneler her koşulda en yüksek aşınma ve korozyon dayanımı sergilemiştir. Benzer şekilde plazma nitrülenmiş TiN kaplamalar da deniz suyu içinde üstün tribokorozyon

davranışına sahiptir. Bununla birlikte özellikle plazma nitrürsüz TiN kaplamalarda lokal hasarların tespit edildiğini de belirtmek gerekir.

18. Deniz suyu ortamında AlTiN kaplamalar tribokorozyon davranışı bakımından başarılı sonuçlar verememiştir.
19. Endüstriyel uygulamalar açısından AISI 316 paslanmaz çelik yerine plazma nitrürlenmiş ve FBB yöntemle kaplanmış AISI 4140 çelik kullanımı ekonomik olarak %17,73 daha karlıdır. Buna ek olarak FBB kaplamaların özellikle aşınma kayıplarını azaltmadaki başarısı kaplamalı ürünün kullanım süresi arttıkça kaplamasız ürüne göre karlılığını daha da artıracaktır.
20. Deniz suyu ortamında plazma nitrürlenmiş ve doğru seramik ince filmle kaplanmış AISI 4140 çeliğin paslanmaz çelikler yerine kullanımı teknik ve ekonomik açıdan mümkün olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, FBB yöntemiyle oluşturulan nitrür esaslı seramik ince film kaplamalar AISI 4140 altlık malzemenin tribokorozyon davranışlarını geliştirmiştir. Kaplama öncesi uygulanan plazma nitrüleme kaplamaların aşınma ve korozyon davranışlarını geliştirmiştir. Özellikle diğer kaplamalara göre plazma nitrürlenmiş ve CrN kaplanmış AISI 4140 deniz suyu ortamında paslanmaz çeliklere göre üstün aşınma ve benzer korozyon davranışı göstererek denizcilik ekipmanları ve gemi makinelerinde kullanılabilecek uygun bir kaplama olarak belirlenmiştir.

9.2 Öneriler

Bu tez çalışması sonucunda aktif ve pasif davranış gösteren malzemeler ve kaplamaların deniz suyu ortamındaki tribokorozyon davranışları konusunda oldukça kapsamlı ve faydalı sonuçlar elde edilmiştir. Bu kapsamda gelecekteki çalışmalara yön vermesi bakımından aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- FBB kaplamalardan önce altlık malzemeye plazma nitrüleme uygulanması başarılı sonuçlar verdiği için farklı ısıtma yöntemlerinin de denenmesi önerilmektedir. Özellikle zengin bor rezervlerine sahip Türkiye açısından borlama vb. ön işlemler

kaplamaların tribokorozyon davranışlarında önemli değişikliklere neden olma potansiyeline sahiptir.

- Uygulanan farklı ön işlem değişkenlerinin kaplamaların tribokorozyon davranışına etkisi belirlenebilir.
- Kaplamaların performanslarının daha da artırılması için çok katmanlı kaplama yapısının uygulanarak çalışmanın tekrarlanması önerilmektedir.
- Farklı FBB kaplamaların deniz suyu ortamındaki tribokorozyon davranışları incelenebilir.
- Deniz suyu içeriğinin sonuçları etkilemesi bakımından çalışmanın farklı pH ve tuzluluk oranlarında tekrarlanması faydalı olacaktır. Buna ek olarak deniz canlılarının kaplamalara yapışma davranışları ve korozyon etkileri de ayrı bir çalışma konusu olarak değerlendirilebilir.
- FBB kaplamaların tribokorozyon davranışlarında farklı hareket türleri ve frekanslarının etkileri araştırılabilir.
- Kaplamaların performanslarının tam anlamıyla tespit edilebilmesi bakımından bir test düzeneği ile pervane şaftları üzerinde denenmesi önerilmektedir. Bununla birlikte açık deniz yenilenebilir enerji makine ve sistemlerinde de tam ölçekli deneyler gerçekleştirilmesi geleceğe dönük araştırmaların başlatılmasına vesile olacaktır.

KAYNAKLAR

- AAWW. (2004). *M27 External Corrosion: Introduction to Chemistry and Control*. American Water Works Association.
- Abiodun, B., Andrews, A., Brendon, M. ve Apata, P. (2016). Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3,5 % NaCl solution, *171*, 239–246.
- Abusuilik, S. B. ve Inoue, K. (2013). Effects of intermediate surface treatments on corrosion resistance of cathodic arc PVD hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, *237*, 421–428.
- Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Jordan Hill, GB: Butterworth-Heinemann.
- Anderson, A. E., Arnold, W. K., Avitzur, B., Bayne, S. C., Blatchley, C. C., Blau, P. J., ... Granger, D. A. (1992). *Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM Handbook. The Materials Information Company.
- Arisoy, C. F., Başman, G. ve Şeşen, M. K. (2003). Failure of a 17-4 PH stainless steel sailboat propeller shaft. *Engineering Failure Analysis*, *10*(6), 711–717.
- ASTM G119-93. (1994). Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. *Wear and Erosion, Metal Corrosion*, *93*(Reapproved), 1–7.
- ASTM International. (2014). G3 - Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. *ASTM International*, *G3-14*(Reapproved), 1–10.
- Azzi, M. ve Klemberg-Sapieha, J. E. (2011). Tribocorrosion test protocols for sliding contacts. L. Dieter ve S. Mischler (Ed.), *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings* içinde (ss. 222–238). Woodhead Publishing.
- Azzi, M. ve Szpunar, J. A. (2007). Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials. *Biomolecular Engineering*, *24*(5), 443–446.
- Balalı, M. Y. (2014). PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) Yöntemi ile Kaplanmış Hidrolik Pompa Elemanlarının Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi (yayımlanmamış). BÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 178s.
- Bandeira, A. L., Trentin, R., Aguzzoli, C., Maia da Costa, M. E. H., Michels, A. F., Baumvol, I. J. R., ... Figueroa, C. A. (2013). Sliding wear and friction behavior of CrN-coating in ethanol and oil-ethanol mixture. *Wear*, *301*(1–2), 786–794.
- Barril, S., Debaud, N., Mischler, S. ve Landolt, D. (2002). A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting – corrosion of metallic implant

materials.

- Barril, S., Mischler, S. ve Landolt, D. (2001). Triboelectrochemical investigation of the friction and wear behaviour of TiN coatings in a neutral solution. *Tribology International*, 34(9), 599–608.
- Bereket, G. ve Gerengi, H. (2015). How truly electrochemical measurements are evaluated in corrosion researches? *Korozyon*, 21, 33–34.
- Bhushan, B. (2001). *Modern Tribology Handbook Volume One Principles of Tribology*. (B. Bhushan, Ed.)CRC press LLC.
- Bidiville, A., Favero, M., Stadelmann, P. ve Mischler, S. (2007). Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems. *Wear*, 263(1–6 SPEC. ISS.), 207–217.
- Boyd, W. K. ve Fink, F. W. (1979). *Seawater Corrosion Handbook*. (M. Schumacher, Ed.).
- Çelik, A., Alasaran, A. ve Arakan, M. (2002). Plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri. *Mühendis ve Makina*, (510).
- Celis, J.-P. ve Ponthiaux, P. (2012). *Testing tribocorrosion of passivating materials supporting research and industrial innovation: Testing tribocorrosion of passivating materials supporting research and industrial innovation*.
- Chattopadhyay, R. (2001). *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention*. Materials Park, US: ASM International.
- Chen, J., Wang, J., Yan, F., Zhang, Q. ve Li, Q. A. (2015). Effect of applied potential on the tribocorrosion behaviors of Monel K500 alloy in artificial seawater. *Tribology International*, 81, 1–8.
- Chen, J., Yan, F. Y., Chen, B. B. ve Wang, J. Z. (2013). Assessing the tribocorrosion performance of Ti-6Al-4V, 316 stainless steel and Monel K500 alloys in artificial seawater. *Materials and Corrosion*, 64(5), 394–401.
- Chen, J., Zhang, Q., Li, Q. A., Fu, S. L. ve Wang, J. Z. (2014). Corrosion and tribocorrosion behaviors of AISI 316 stainless steel and Ti6Al4V alloys in artificial seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 24(4), 1022–1031.
- Chen, L. ve Lam, W. H. (2014). A review of survivability and remedial actions of tidal current turbines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 891–900.
- Chen, Q., Cao, Y., Xie, Z., Chen, T., Wan, Y., Wang, H., ... Guo, Y. (2016). Tribocorrosion behaviors of CrN coating in 3.5 wt% NaCl solution. *Thin Solid Films*, 622, 41–47.
- Cibulka, J., Ebbesen, M. K., Hovland, G., Robbersmyr, K. G. ve Hansen, M. R. (2012). A

- review on approaches for condition based maintenance in applications with induction machines located offshore. *Modeling, Identification and Control*, 33(2), 69–86.
- Cicek, V. ve Al-Numan, B. (2011). *Corrosion Chemistry*. Scrivener Publishing LLC.
- Compere, C. ve Le Bozec, N. (1997). Behaviour of stainless steel in natural seawater. *The First Stainless Steel Congress in Thailand* içinde .
- Ćurković, L., Ćurković, H. O., Salopek, S., Renjo, M. M. ve Šegota, S. (2013). Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films. *Corrosion Science*, 77, 176–184.
- Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Corrosion: Understanding the Basics*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- de Frutos, A., Arenas, M. A., Fuentes, G. G., Rodríguez, R. J., Martínez, R., Avelar-Batista, J. C. ve de Damborenea, J. J. (2010). Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 204(9–10), 1623–1630.
- De Wit, E., Drees, D., Wu, P. Q. ve Celis, J. P. (2000). Lubricating reaction products on TiN coatings during sliding wear in phosphoric acid. *Surface and Coatings Technology*, 135(1), 8–13.
- Dearnley, P. A. ve Aldrich-Smith, G. (2004). Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels. *Wear*, 256(5), 491–499.
- Dejun, K. ve Haoyuan, G. (2015). Friction-wear behaviors of cathodic arc ion plating AlTiN coatings at high temperatures. *Tribology International*, 88, 31–39.
- Diomidis, N., Celis, J. P., Ponthiaux, P. ve Wenger, F. (2009). A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials. *Lubrication Science*, 21(2), 53–67.
- Diomidis, N., Celis, J. P., Ponthiaux, P. ve Wenger, F. (2010). Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area. *Wear*, 269(1–2), 93–103.
- Doruk, M. (2014). *Metalik Malzemeler ve Korozyon*. Korozyon Derneği.
- Ekinci, Ş., Akdemir, A. ve Karamanlı, H. (2013). Modeling and investigation of the wear resistance of salt bath nitrided AISI 4140 via ANN. *Surface Review and Letters*.
- Elango, P. (2014). A Review Paper on Methods of Improvement of Wear, Corrosion and Hardness Properties of Austenitic Stainless steel 316L. *International Journal of Engineering Research and Reviews*, 2(4), 18–23.
- Escobar, C., Caicedo, J. C., Aperador, W., Delgado, A. ve Prieto, P. (2013). Improve on corrosion resistant surface for AISI 4140 steel coated with VN and HfN single

- layer films. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 7591–7607.
- FanAiming, LongJinming ve TaoZiyun. (1996). An investigation of the corrosive wear of stainless steels in aqueous slurries. *Wear*, 193(1), 73–77.
- Fischer, A. ve Mischler, S. (2006). Tribocorrosion : fundamentals, materials. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 39.
- Freund, L. B. ve Suresh, S. (2004). *Thin Film Materials : Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge, GB: Cambridge University Press.
- García, I., Drees, D. ve Celis, J. P. (2001). Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area. *Wear*, 249(5–6), 452–460.
- Groyman, A. (2010). *Corrosion for Everybody*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Gündüz, O., Oktar, F. ve Salman, S. (2005). Effect of pulse bias voltage on ZrN coatings by cathodic. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 49–57.
- Heck, B. J. W. ve Baker, E. (1963). Marine Propeller Shaft Casualties.
- Henry, P., Takadoum, J. ve Berçot, P. (2009). Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA6V4 alloy in H₂SO₄media. *Corrosion Science*, 51(6), 1308–1314.
- Henry, P., Takadoum, J. ve Berçot, P. (2011). Depassivation of some metals by sliding friction. *Corrosion Science*, 53(1), 320–328.
- Holmberg, K. (2005). Quality of Reporting Empirical Results in Tribology, 8–11.
- Hong, M. ve Pyun, S. (1991). Applied potential dependence of corrosive wear behaviour of 304-L stainless steel in sulphuric acid solution. *Journal of Materials Science Letters*, 10(1), 716–719.
- Iwabuchi, A. (1992). Electrochemical approach to corrosive wear of SKD61 die steel in Na₂SO₄ solution. *Wear*, 56, 301–313.
- Jemmely, P., Mischler, S. ve Landolt, D. (1999). Tribocorrosion behaviour of Fe-17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International*, 32(6), 295–303.
- Jemmely, P., Mischler, S. ve Landolt, D. (2000). Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear*, 237(1), 63–76.
- Jiang, J. ve Stack, M. M. (2006). Modelling sliding wear: From dry to wet environments. *Wear*, 261(9), 954–965.
- Jiang, J., Stack, M. M. ve Neville, A. (2002). Modelling the tribo-corrosion interaction in aqueous sliding conditions. *Tribology International* içinde (C. 35, ss. 669–679).

- Johnsen, R. (2011). Tribocorrosion in marine environments. D. Landolt ve S. Mischler (Ed.), *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings* içinde. Woodhead Publishing.
- Keawhan, C., Wongpanya, P., Witit-anun, N. ve Songsiriritthigul, P. (2012). Corrosion behavior of AISI 4140 steel surface coated by physical vapor deposition. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 22(1), 69–76.
- Keddam, M., Ponthiaux, P. ve Vivier, V. (2014). Tribo-electrochemical impedance: A new technique for mechanistic study in tribocorrosion. *Electrochimica Acta*, 124, 3–8.
- Kelly, R., Scully, J., Shoesmith, D. ve Buchheit, R. (2002). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*.
- Kikkawa, F., Uchida, Y., Fujita, K., Yano, A., Kawazoe, T. ve Sada, H. (2008). Study on Damage of Propeller Shaft Sleeve for Seawater Lubricated Rubber Bearing - 2nd Report. *Journal of the JIME*, 43(2).
- Landolt, D. (2006). Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(15), 3121–3127.
- Landolt, D. (2007). *Corrosion and surface chemistry of metals*. EPFL Press.
- Landolt, D., Ischler, S. ve Stemp, M. (2001). Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. *Electrochimica Acta*, 46(24–25), 3913–3929.
- Landolt, D. ve Mischler, S. (2011). *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. (L. Dieter ve S. Mischler, Ed.) Woodhead Publishing.
- Landolt, D., Mischler, S., Stemp, M. ve Barril, S. (2004). Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear*, 256(5), 517–524.
- Li, Y., Qu, L. ve Wang, F. (2003). The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution. *Corrosion Science*, 45(7), 1367–1381.
- Litwin, W. (2009). Water-lubricated bearings of ship propeller shafts - Problems, experimental tests and theoretical investigations. *Polish Maritime Research*, 16(4), 41–49.
- Litwin, W. ve Dymarski, C. (2016). Experimental research on water-lubricated marine stern tube bearings in conditions of improper lubrication and cooling causing rapid bush wear. *Tribology International*, 95, 449–455.
- López-Ortega, A., Arana, J. L. ve Bayón, R. (2018). Tribocorrosion of Passive Materials: A Review on Test Procedures and Standards. *International Journal of Corrosion*, 2018, 1–24.
- López-Ortega, A., Bayón, R. ve Arana, J. L. (2018). Evaluation of protective coatings for

- offshore applications. Corrosion and tribocorrosion behavior in synthetic seawater. *Surface and Coatings Technology*, 349(July), 1083–1097.
- López, A., Bayón, R., Pagano, F., Igartua, A., Arredondo, A., Arana, J. L. ve González, J. J. (2015). Tribocorrosion behaviour of mooring high strength low alloy steels in synthetic seawater. *Wear*, 338–339, 1–10.
- Lorenzi, S., Pastore, T., Bellezze, T. ve Fratesi, R. (2016). Cathodic protection modelling of a propeller shaft. *Corrosion Science*, 108, 36–46.
- Lyons, J. S., England, K. M. ve Montgomery, R. A. (1997). Friction and wear of TiN-4140 steel couples in methanol. *Surface and Coatings Technology*, 90, 128–135.
- Ma, F., Li, J., Zeng, Z. ve Gao, Y. (2017). Structural, mechanical and tribocorrosion behaviour in artificial seawater of CrN/AlN nano-multilayer coatings on F690 steel substrates. *Applied Surface Science*, 428, 404–414.
- Martin, P. M. (2009). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science Applications and Technology* (3. Basım).
- Mathew, M. T., Srinivasa Pai, P., Pourzal, R., Fischer, A. ve Wimmer, M. A. (2009). Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status. *Advances in Tribology*, (January 2016).
- Mathew, M. T. ve Wimmer, M. A. (2011). Tribocorrosion in artificial joints: in vitro testing and clinical implications. D. Landolt ve S. Mischler (Ed.), *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings* içinde . Woodhead Publishing.
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (2. Basım). Elsevier.
- Merl, D. K., Panjan, P., čekada, M., Gselman, P., Paskvale, S. (2013). Tribocorrosion Degradation of Protective Coatings on Stainless Steel. *Materiali in Tehnologije*, 47(4), 435–439.
- Mischler, S. (1998). Wear-Accelerated Corrosion of Passive Metals in Tribocorrosion Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3), 750.
- Mischler, S. (2003). Electrochemical control of wear: a third body approach. *Proceedings of the 29th Leeds Lyon symposium on tribology* içinde (ss. 47–56).
- Mischler, S. (2008). Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. *Tribology International*, 41(7), 573–583.
- Mischler, S., Spiegel, A. ve Landolt, D. (1999). The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. *Wear*, 225–229, 1078–1087.
- Mischler, S., Spiegel, A., Stemp, M. ve Landolt, D. (2001). Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions. *Wear*, 251(1–12), 1295–1307.

- Mo, J. L. ve Zhu, M. H. (2009a). Sliding tribological behaviors of PVD CrN and AlCrN coatings against Si₃N₄ ceramic and pure titanium. *Wear*, 267(5–8), 874–881.
- Mo, J. L. ve Zhu, M. H. (2009b). Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. *Tribology International*, 42(11–12), 1758–1764.
- Mora, M., Aperador, W., Vera, E. ve Amaya, C. (2014). Comportamiento tribocorrosivo del acero AISI 4140 recubierto con monocapas de HfN. *Revista Colombiana de Materiales N, 5*, 145–150.
- Mubarak, a, Hamzah, E. ve Toff, M. R. M. (2005). Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating. *Jurnal Mekanikal*, 20(20), 42–51.
- Mubarok, F., Armada, S., Fagoaga, I. ve Espallargas, N. (2013). Thermally sprayed SiC coatings for offshore wind turbine bearing applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(8), 1303–1309.
- Naerheim, Y. ve Kendig, M. W. (1985). The influence of electrochemical potential on wear. *Wear*, 104(2), 139–150.
- Nyhus, T. (2012). Effect of Marine Environment on the Tribology Performance of Materials Used in Lubricated Rotating Parts of Offshore Wind Turbines. (Yüksek Lisans Tezi). Norwegian University of Science and Technology.
- Obadele, B. A., Andrews, A., Shongwe, M. B., Olubambi, P. A., Abiodun, B., Andrews, A., ... Olubambi, P. A. (2015). Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 171, 239–246.
- Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M. ve Kek-Merl, D. (2009). Growth defects in PVD hard coatings. *Vacuum*, 84(1), 209–214.
- Podgornik, B., Vižintin, J., Wänstrand, O., Larsson, M. ve Hogmark, S. (1999). Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology* içinde (C. 120–121, ss. 502–508).
- Pokhmurs'Kyı, V. I. ve Dovhunyky, V. M. (2010). Tribocorrosion of stainless steels (Review). *Materials Science*, 46(1), 87–96.
- Ponthiaux, P., Wenger, F. ve Celis, J. P. (2012). Tribocorrosion: material behaviour under combined conditions of corrosion and mechanical loading. *Corrosion Resistance*.
- Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D. ve Celis, J. P. (2004). Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear*, 256(5), 459–468.
- Popov, B. N. (2015). *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*.
- Prabu, R., Ramesh, S., Savith, M. ve Balachandar, M. (2013). Review of Physical Vapour

Deposition (PVD) Techniques. *International Conference on “Sustainable Manufacturing”* içinde.

- Pugh, K., Rasool, G. ve Stack, M. M. (2018). Some Thoughts on Mapping Tribological Issues of Wind Turbine Blades Due to Effects of Onshore and Offshore Raindrop Erosion. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4(3), 1–8.
- Quan, Z., Wu, P. Q., Tang, L. ve Celis, J. P. (2006). Corrosion-wear monitoring of TiN coated AISI 316 stainless steel by electrochemical noise measurements. *Applied Surface Science*, 253(3), 1194–1197.
- Rasool, G., Sharifi, S., Johnstone, C. ve Stack, M. M. (2016). Mapping Synergy of Erosion Mechanisms of Tidal Turbine Composite Materials in Sea Water Conditions. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2(2), 1–15.
- Saada, F. Ben, Antar, Z., Elleuch, K. ve Ponthiaux, P. (2015). On the tribocorrosion behavior of 304 L stainless steel in olive pomace / tap water filtrate. *Wear*.
- Şafak, H. E. (2008). Yüzeyi Pvd Yöntemiyle Kaplanmış Metallerde Tribolojik Özelliklerin Belirlenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 113s.
- Salasi, M., Stachowiak, G. ve Stachowiak, G. (2015). Tribo-electrochemical behaviour of 316L stainless steel: The effects of contact configuration, tangential speed, and wear mechanism. *Corrosion Science*, 98, 20–32.
- Schmid, S. R. ve Schmid, K. J. (2000). Marine equipment tribology. *Modern Tribology Handbook: Volume One: Principles of Tribology* içinde (ss. 1371–1384).
- Shah, S. I., Jaffari, G. H., Yassitepe, E. ve Ali, B. (2010). Chapter 4 - Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* içinde (ss. 135–252). Boston: William Andrew Publishing.
- Shan, L., Wang, Y., Li, J., Jiang, X. ve Chen, J. (2015). Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design. *Tribology International*, 82(PA), 78–88.
- Shan, L., Wang, Y., Li, J., Li, H., Wu, X. ve Chen, J. (2013). Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater. *Surface and Coatings Technology*, 226, 40–50.
- Shan, L., Wang, Y., Zhang, Y., Zhang, Q. ve Xue, Q. (2016). Tribocorrosion behaviors of PVD CrN coated stainless steel in seawater. *Wear*, 362–363, 97–104.
- Shan, L., Zhang, Y. R., Wang, Y. X., Li, J. L., Jiang, X. ve Chen, J. M. (2016). Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 26(1), 175–184.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin, S., K. M., Özdağ. (2012). İnce film üretim teknikleri.

- Soydan, Y. ve Ulukan, L. (2013). *Temel Triboloji*. Kopisan.
- Stack, M. M. (2002). Mapping tribo-corrosion processes in dry and in aqueous conditions: Some new directions for the new millennium. *Tribology International* içinde (C. 35, ss. 681–689).
- Stemp, M., Mischler, S. ve Landolt, D. (2003a). The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid. *Wear*, 255(1–6), 466–475.
- Stemp, M., Mischler, S. ve Landolt, D. (2003b). The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control. *Corrosion Science*, 45(3), 625–640.
- Stern, M. ve Geary, A. L. (1957). Electrochemical Polarization. *Journal of The Electrochemical Society*, 104(9), 559.
- Stojadinović, J., Bouvet, D., Declercq, M. ve Mischler, S. (2009). Effect of electrode potential on the tribocorrosion of tungsten. *Tribology International*, 42(4), 575–583.
- Sun, Y. ve Rana, V. (2011). Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5M NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 138–147.
- Totolin, V., Göcerler, H., Ripoll, M. R. ve Jech, M. (2016). Tribo-electrochemical study of stainless steel surfaces during chemical – mechanical polishing, (February), 363–380.
- Tsutsumi, Y., Nishikata, A. ve Tsuru, T. (2007). Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*, 49(3), 1394–1407.
- Tuominen, J., Näkki, J., Pajukoski, H., Miettinen, J., Peltola, T. ve Vuoristo, P. (2015). Wear and corrosion resistant laser coatings for hydraulic piston rods. *Journal of Laser Applications*, 27(2), 022009.
- URL-1 (2019). <https://www.advancedmaterialsassoc.com/faq-metals-corrosion7.html> (22.02.2019)
- Vera, E. E., Vite, M., Lewis, R., Gallardo, E. A. ve Laguna-Camacho, J. R. (2011). A study of the wear performance of TiN, CrN and WC/C coatings on different steel substrates. *Wear*, 271(9–10), 2116–2124.
- Vignal, V., Mary, N., Ponthiaux, P. ve Wenger, F. (2006). Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels. *Wear*, 261(9), 947–953.
- Wang, Z., Yan, Y. ve Qiao, L. (2015). Tribocorrosion Behavior of Nanocrystalline Metals

- A Review. *Materials Transactions*, 56(11), 1759–1763.
- Watson, S. W., Friedersdorf, F. J., Madsen, B. W. ve Cramer, S. D. (1995). Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear*, 181–183.
- Wilson, S. ve Alpas, A. T. (2000). Tribo-layer formation during sliding wear of TiN coatings. *Wear içinde* (C. 245, ss. 223–229).
- Wood, R. (2007). Tribo-corrosion of coatings: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(18), 5502–5521.
- Wood, R. (2017). Marine wear and tribocorrosion. *Wear*, 376–377, 893–910.
- Wood, R. J. K., Bahaj, A. S., Turnock, S. R., Wang, L. ve Evans, M. (2010). Tribological design constraints of marine renewable energy systems. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1929), 4807–4827.
- Wood, R. ve Wharton, J. (2011). Coatings for tribocorrosion protection. *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings içinde* .
- Wu, P. ve Celis, J. P. (2004). Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts. *Wear*, 256(5), 480–490.
- Wu, P. Q., Drees, D., Stals, L. ve Celis, J. P. (1999). Comparison of wear and corrosion wear of TiN coatings under uni- and bidirectional sliding. *Surface and Coatings Technology*, 113(3), 251–258.
- Yan, Y. (2006). Corrosion and Tribo-Corrosion Behaviour of Metallic Orthopaedic Implant Materials. *School of Mechanical Engineering, PhD*(September), 255.
- Yano, A., Hirayama, Y., Sakanishi, A., Shirai, S., Uchida, Y., Fujita, K., ... Yamamoto, Y. (2007a). Corrosive wear of bronze propeller shaft sleeve (part 1; Investigation of the sleeve used and fundamental corrosive wear test). *Tribology Transactions*, 50(1), 1–12.
- Yano, A., Sakanishi, A., Takahashi, F., Shirai, S., Uchida, Y., Fujita, K., ... Yamamoto, Y. (2007b). Corrosive wear of bronze propeller shaft sleeve (part 2; Wear control by cathodic protection and application to an actual ferry). *Tribology Transactions*, 50(1), 13–24.
- Yin, S., Li, D. Y. ve Bouchard, R. (2007). Effects of the strain rate of prior deformation on the wear-corrosion synergy of carbon steel. *Wear*, 263(1–6 SPEC. ISS.), 801–807.
- Zavieh, A. H. ve Espallargas, N. (2016). The role of surface chemistry and fatigue on tribocorrosion of austenitic stainless steel. *Tribology International*, 103, 368–378.
- Zhang, Y., Wang, J. Z., Yin, X. Y. ve Yan, F. Y. (2016). Tribocorrosion behaviour of 304 stainless steel in different corrosive solutions. *Materials and Corrosion*, 67(7), 769–777.

- Zhang, Y., Yin, X. Y. ve Yan, F. Y. (2016). Tribocorrosion behaviour of type S31254 steel in seawater: Identification of corrosion-wear components and effect of potential. *Materials Chemistry and Physics*, 179, 273–281.
- Zhang, Y., Yin, X. ve Yan, F. (2015). Effect of halide concentration on tribocorrosion behaviour of 304SS in artificial seawater. *Corrosion Science*, 99, 272–280.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Sabri ALKAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Yusufeli, 15/09/1983

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : İstanbul Teknik Üniversitesi
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce
Bilimsel Faaliyet/Yayımlar : Alkan, S. ve Gök, M. S. (2018).
Tribocorrosion Investigations on PVD Coated Steels
Under Sliding Conditions, 1st International Symposium
on Light Alloys and Composite Materials (ISLAC'18),
Karabük, Türkiye.

İş Deneyimi

Stajlar :
Projeler ve Kurs Belgeleri :
Çalıştığı Kurumlar : Bartın Üniversitesi, Gemi İnşaatı Programı (2011-Halen)
Almar Gemi İmalat San. ve Tic. Ltd. Şti. (2009-2011)
Torlak, Tersanesi (2008-2009)

İletişim

E-Posta Adresi : sabrialkan@gmail.com

Tarih : 30/01/2019 (Tez Savunma Tarihi)