

**NANO PARTİKÜLLER İLE KUVVETLENDİRİLMİŞ ALÜMİNYUM
METAL MATRİS KOMPOZİTLERİN KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Canan SARALOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Nisan 2010
ANKARA**

Canan SARALOĞLU tarafından hazırlanan NANO PARTİKÜLLER İLE KUVVETLENDİRİLMİŞ ALÜMİNYUM METAL MATRİS KOMPOZİTLERİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tülin KIYAK

Tez DanıŐmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu alıŐma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abbas AKSÜT

BaŐkan (Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi)

Prof. Dr. Tülin KIYAK

DanıŐman(Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Üye (Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Tarih: 29/ 04/ 2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıŐtır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Canan SARALOĞLU

**NANO PARTİKÜLLER İLE KUVVETLENDİRİLMİŞ ALÜMİNYUM
METAL MATRİS KOMPOZİTLERİN KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Canan SARALOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Nisan 2010

ÖZET

Bu çalışmada, konvansiyonel sıcak presleme yöntemiyle üretilmiş Al-Cu/Al₂O₃ in-situ nano kompozitlerin korozyon direnci oda sıcaklığında ve 0.1M NaCl çözeltisi içerisinde araştırıldı. Kompozitler ağırlıkça %80 Al ve %20 CuO içeren toz karışımı kullanılarak farklı sinterleme sürelerinde hazırlandı. Kompozitlerin karakterizasyonun da taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraktometre (XRD) cihazları kullanıldı. Korozyon duyarlılığı elektrokimyasal polarizasyon teknikleri ile incelendi ve kompozitlerin korozyon direncinin, matris alaşıma göre daha fazla olduğunu belirlendi. Farklı sinterleme sürelerinde hazırlanan alüminyum metal matris kompozitler arasında ise korozyon direncinin en yüksek olduğu numunenin 700MPa basınç altında 1000°C sıcaklıkta 30 dakika sinterlenmiş C.2 numunesi olduğu görüldü.

Bilim Kodu : 201.1.092
Anahtar Kelimeler : korozyon, alüminyum, in-situ reaksiyon, nano kompozit
Sayfa Adedi : 128
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Tülin KIYAK

**DETERMINATION OF CORROSION PROPERTIES OF ALUMINUM
METAL MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH NANO PARTICLES**

(M.Sc. Thesis)

Canan SARALOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2010

ABSTRACT

In the present study, corrosion resistance of in-situ Al-Cu/Al₂O₃ nano composites produced by conventional hot pressing method were investigated in 0,1M NaCl solution at the room temperature. Composites containing 80wt % Al and 20wt % CuO in the powder mixtures were prepared using different sintering time. Characterization studies of the composite were carried out by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). Electrochemical corrosion susceptibility were evaluated by polarization techniques and corrosion resistance of composites was determined higher than the corrosion resistance of matrix alloy. Among the aluminium metal matrix composites which are prepared in different sintering periods, it is seen that C.2 sample, sintered under the 700MPa pressure and 1000 °C heat , has the highest corrosion resistance.

**Science Code : 201.1.092
Key Words : corrosion, aluminium, in-situ reaction, nano composite
Page Number : 128
Adviser : Prof. Dr. Tülin KIYAK**

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda en büyük paya sahip olan, bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren, danışmanım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Tülin KIYAK' a, bana vermiş olduğu emeklerden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje süresince birlikte çalıştığımız çok değerli hocalarım; Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden Sayın Prof. Dr. Mehmet GAVGALI ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Erciş Meslek Yüksekokulundan Sayın Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ' ye özellikle teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın maddi desteğini veren TÜBİTAK'a (Proje No: 106M023) ve laboratuvar çalışmalarında beraber çalıştığım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamı devam ettirdiğim sürede ihmal ettiğim başta ailem olmak üzere, bütün yakın dost ve arkadaşlarıma, bana verdikleri destekten ötürü ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Kompozit Malzemeler.....	12
2.2. Alüminyum Metal Matrisli Kompozitler (AMMK).....	14
2.3. Alüminyum Metal Matrisli Kompozitlerde Görülen Olumsuzluklar	15
2.3.1. Matris/kuvvetlendirici arayüzeyindeki eksik ıslanabilirlik.....	15
2.3.2. Matris içerisinde oluşan gözenekler.....	16
2.3.3. Matris alaşım elemanlarının tercihli ayrışmaları	16
2.3.4. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranı ve boyutunun etkisi.....	17
2.4. Metal Matrisli In-situ Nano Kompozitler (MMNK).....	17
2.4.1. In-situ nano kompozitlerin mekanik ve tribolojik açıdan avantajları ..	18
2.4.2. In-situ nano-kompozitlerin dezavantajları	19
2.4.3. In-situ kompozitlerin üretim yöntemleri	19

Sayfa

2.5. AMMK'lerde Görülen Korozyon Mekanizmaları ve Bunların Etkileri ile İlgili Ön Bilgiler.....	20
2.5.1. Üretim esnasında, kuvvetlendirici ile matris arasında meydana gelen reaksiyonlar ve bunların sonucunda ortaya çıkan ürünlerin korozyon üzerine etkisi.....	20
2.5.2. Kuvvetlendirici/matris ara yüzeyinde oluşan boşlukların etkisi.....	21
2.5.3. Arayüzeyde oluşan elementsel ayrışmaların etkileri.....	21
2.5.4. Kompozit üzerinde oluşan tabakaların etkisi	22
2.5.5. Kuvvetlendirici/matris arasında oluşan mikro galvanik etkiler	22
2.5.6. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranının ve boyutunun etkisi.....	22
2.5.7. Kompozitlere uygulanan ısı işlemlerin etkisi.....	23
2.5.8. AMMK üretim işlemlerinin etkileri.....	24
2.6. Korozyon.....	24
2.6.1. Alüminyum alaşımlarının korozyon davranışı.....	26
2.7. Metal Matris Kompozitlerde Gözlenen Korozyon Çeşitleri.....	27
2.7.1. Genel korozyon	28
2.7.2. Çukur korozyonu.....	28
2.7.3. Galvanik korozyon.....	29
2.7.4. Çatlak korozyonu	30
2.7.5. Seçimli korozyon	31
2.7.6. Taneler Arası korozyon.....	32
2.7.7. Kaviteasyon	32
2.7.8. Aşınmalı korozyon.....	33
2.7.9. Yorulmalı korozyon	33

Sayfa

2.8. Alüminyum ve Alaşımlarında Çukur Oluşum Mekanizması.....	34
2.8.1. Alüminyum oksitleri ve anodik oksit filmi yapısı	37
2.9. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi	38
2.9.1. Korozyon hücreleri	40
2.9.2. Termodinamik korozyon.....	40
2.9.3. Alüminyum potansiyel – pH(pourbaix) diyagramı.....	42
2.9.4. Pasifleşme	44
2.9.5. Metallerin yüzeyindeki film yapıları.....	45
2.9.6. Alüminyum oksit filminin kimyasal bileşimi	47
2.9.7. Alüminyum oksit filminin fiziksel özellikleri.....	48
2.9.8. Polarizasyon eğrileri.....	49
2.9.9. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	52
2.10. Korozyon Hızının Ölçümü.....	55
2.10.1. Galvanostatik yöntem	56
2.10.2. Potansiyostatik yöntem	57
2.10.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini.....	57
2.10.4. Lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini	58
2.10.5. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği	59
3. MATERYAL VE METOT	61
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	61
3.1.1. Alüminyum metal matris kompozit çalışma elektrodu	61
3.1.2. Referans elektrot ve karşı elektrot.....	65
3.1.3. Korozyon hücresi	66

Sayfa

3.1.4. Kimyasal maddeler.....	67
3.2. Kullanılan Cihazlar	67
3.2.1. Potansiyostat	67
3.2.2. Karakterizasyon	68
3.3. Korozyon Deneyleri.....	69
3.4. Deneyin Yapılışı	69
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
4.1. Üretilen İn-situ Kompozitlerin Yapısal Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	71
4.2. Üretilen İn-situ Kompozitlerin Korozyon Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	78
4.2.1. Isıl işlem görmeyen alüminyumun korozyon mekanizması ve oksijenin yüzey pasifleşmesine etkisinin belirlenmesi	80
4.2.2. Sinterlenen alüminyumun korozyon mekanizması ve oksijenin pasifleşmeye etkisi	86
4.2.3. Alüminyum nano kompozitlerinin korozyon özellikleri ve sinterleşme süresinin korozyona etkisi.....	94
4.2.4. 1000 °C de hazırlanmış AMMK'ların korozyon özelliklerinin sinterleşme süresine bağlı olarak değerlendirilmesi	101
4.2.5. Alüminyum nano kompozitlerin hazırlanma şekline göre korozyon özellikleri	104
4.2.6. Alüminyum nano kompozitlerin katodik korozyon mekanizması	112
4.2.7. AMMK üretiminde basıncın faktörünün malzemenin korozyon direnci üzerine etkisi	115
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	119
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Şekil 1.2’de sunulan XRD grafikleri sonucu numunelerde gözlenen fazlar	8
Çizelge 3.1. Al–CuO sistemini oluşturan bileşenlerin bazı fiziksel özellikleri	61
Çizelge 3.2. Sentezlenen in-situ kompozitlerin üretim parametreleri.....	62
Çizelge 3.3. Korozyon test numunelerinin üretim geçmişleri ve kodlamaları.....	63
Çizelge 4.1. İşlem görmemiş sıradan Al numunesi ile işlem görmüş Al-Matris numunelerinin polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler.	86
Çizelge 4.2. 15, 30 ve 60 dakika sinterlenen sırasıyla C.1, C.2 ve C.4 numunelerinin polarizasyon eğrilerinden(Şekil 4.29) elde edilen parametreler	110

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. %80 Al-%20 CuO toz karışımının diferansiyel termal analizi (DTA)	7
Şekil 2.2. Kompozit üretiminde kullanılan ham Al-CuO karışımının, 750°C’ de üretilen kompozitin ve 1000°C’de sinterlenip fırında ve yağda soğutulan kompozitlerin XRD analizleri).....	8
Şekil 2.3. 1000°C’de üretilip fırında(a,b) ve yağda(c-d) soğutulan kompozitlerin değişik büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri	9
Şekil 2.4. Al-CuO sisteminin metal mikroskobu ile çekilen optik yapı görüntüsü....	10
Şekil 2.5. Al/CuO sisteminin EMPA sonuçları.....	10
Şekil 2.6. Alüminyum alaşımlarının endüstride kullanım yüzdeleri	14
Şekil 2.7. Partikül kümelenmesi sonucu oluşan gözenek kenarlarında çekirdeklenmeye başlayan korozyon mekanizması	16
Şekil 2.8. AMMK’larda görülen tipik boşluk tipleri (a) Al/SiC adezyonun eksikliği ile, (b) Topaklaşma etkisi ile (cluster effect), (c) Kompozit içerisinde sıkışan gazların etkisi ile (gas porosity)	21
Şekil 2.9. Metal yüzeyinde farklı bölgelerin anodik veya katodik özellikler sergilemeleri.....	26
Şekil 2.10. İki farklı metalin temasından oluşan galvanik korozyon.....	29
Şekil 2.11. Alüminyum alaşımlarında çukur oluşum mekanizması.....	35
Şekil 2.12. Oksit filminin çözünürlüğüne pH’nın etkisi	38
Şekil 2.13. Alüminyumun pourbaix diyagramı.....	43
Şekil 2.14. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi.....	44
Şekil 2.15. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi	45
Şekil 2.16. Geometrik gözenek yapısının şematik görünüşü	46
Şekil 2.17. Bir elektrodada dış akım uygulanması halinde anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşması	50

Şekil	Sayfa
Şekil 2.18. Anodik ve katodik polarizasyon (E-logi) eğrileri	51
Şekil 2.19. Bir korozyon hücresinde karma potansiyelin oluşması	52
Şekil 2.20. Küçük aşırı gerilimler	54
Şekil 2.21. Büyük aşırı gerilimler	54
Şekil 2.22. Galvanostatik yöntem	56
Şekil 2.23. Galvanostatik yöntemde sistemler a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu	56
Şekil 2.24. Potansiyostatik yöntem	57
Şekil 2.25. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi	58
Şekil 2.26. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon yöntemi	59
Şekil 3.1. Korozyon test numunesinin şematik gösterimi	62
Şekil 3.2. İn-situ Al-Cu/Al ₂ O ₃ kompozit malzeme üretim aşamaları	64
Şekil 4.1. 1000° C’de 15 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al ₂ O ₃ in-situ kompozitin XRD analizi	72
Şekil 4.2. 1000° C’ de 30 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al ₂ O ₃ in-situ kompozitin XRD analizi	72
Şekil 4.3. 1000° C’ de 45 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al ₂ O ₃ in-situ kompozitin XRD analizi	73
Şekil 4.4. 1000° C’ de 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al ₂ O ₃ in-situ kompozitin XRD analizi	73
Şekil 4.5. Saf Al matris yapısına ait XRD analiz sonucu.....	74
Şekil 4.6. a) 15, b) 30, c) 45 ve d) 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitlerin mikroyapı görüntüleri.....	75
Şekil 4.7. Al-Cu faz diyagramının alüminyumca zengin kısmı	76
Şekil 4.8. 1000° C’de 30 dakika süreyle sinterlenen in-situ Al-Cu/Al ₂ O ₃ kompozitin değişik büyütme ölçeklerindeki mikro yapısı (a)küçük skala, (b) büyük skala.....	76

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. 1000°C’de 30 dakika süreyle sinterlenen in-situ Al–Cu/Al ₂ O ₃ kompozitin dağlanmış mikroyapısı (a) küçük skala, (b) büyük skala.....	77
Şekil 4.10. 1000°C’de 30 dakika sinterlenmiş Al–Cu/Al ₂ O ₃ in-situ kompozitin SEM görüntüsü ile Al, Cu ve O ait X-ışını haritaları (a1, a2, a3).....	77
Şekil 4.11. İşlem görmemiş sıradan allüminyum numunesi(A.1) ile işlem görmüş Al-Matris(A.2) ve 60 dakika sinterlenen AMMK (C.4) numunelerinin havalı ve havasız ortam koşullarında elde edilen açık devre potansiyel değerleri.....	81
Şekil 4.12. İşlem görmemiş Al(A.1) ve ısıtıl işlem görmüş Al-matris(A.2) numunelerinin havalı ve azotlu ortamdaki elektrokimyasal potansiyel gürültü genlikleri.....	84
Şekil 4.13. İşlem görmemiş sıradan Al numunesi(A.1) ile işlem görmüş Al-matris(A.2) numunelerinin 1mV/s tarama hızında katodik-anodik yönde -1.4V ile -0.4V aralığında elde edilen polarizasyon eğrileri	85
Şekil 4.14. Şekil 4.13’ de görülen sinterlenen ve sinterlenmeyen numunelere ait havalı ve havasız ortamlardaki anodik-katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen potansiyel duvarları	85
Şekil 4.15. İşlem görmemiş sıradan Al numunesi(A.1) ile işlem görmüş Al-Matris(A.2) numunelerinin 6’şar kısa polarizasyonlar sonunda alınan açık devre (I), i-t (II), potansiyel(dE) ve akım gürültü(IV) değerleri	89
Şekil 4.16. A.1 ve A.2 numunelerine uygulanan 25 küçük polarizasyon aralarında her 5 polarizasyon sonrası uygulanan empedans ölçümleri	90
Şekil 4.17. Isıl işlem görmüş Al-Matris(A.2) ile farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan AMMK’ların ortalama(C) açık devre potansiyel değerleri	94
Şekil 4.18. Al matris ve 15 dakika sinterlenen C.1 kompozitlerine ait kısa polarizasyonlar sırasında elde edilen akım ve potansiyel gürültülerinin karşılaştırılması	96
Şekil 4.19. A.2 ve 15 dakika sinterlenen C.1 kompozitlerinin 0,1M NaCl ortamında -1,4 ile -0,4V potansiyelleri arasında 1mV/s tarama hızı ile polarize edilmesi sonucu elde edilen eğriler(I) ve A.2 ile bütün AMMK’ların(C)potansiyel duvar grafikleri(II)	97

Şekil	Sayfa
Şekil.4.20. Sinterlenen A.2 numunesi ile farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan AMMK'ların küçük polarizasyon uyarıları karşısında gösterdikleri açık devre potansiyel dağılımları.....	98
Şekil 4.21. Sinterlenmiş A.2 numunesi ile 15 ve 60 dakika sinterlenmiş (C.1 ve C.4) AMMK kompozitlerin havalı ve havasız ortamda 25 dakika sürede elde edilen açık devre potansiyel değerleri.....	100
Şekil 4.22. 15 ve 60 dakika sinterlenmiş (C.1 ve C.4) AMMK nano kompozitlerin havalı ve havasız ortamlarda ve Şekil 4.19'daki koşullarında elde edilen polarizasyon eğrileri.....	100
Şekil 4.23. Şekil.4.22'deki polarizasyon eğrilerinin potansiyel duvarı şeklinde düzenlenmesi hali.....	101
Şekil 4.24. Farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan bütün AMMK'ların toplu(A) ve her birinin ortalama(B) 25 dakikalık açık devre değerleri	102
Şekil 4.25. Sinterleme koşullarında 15 dakika(C.1) bekletilen kompozitin farklı iki yüzey katmanına ait 0,1M NaCl ortamındaki açık devre potansiyel değerleri(I), açık devre potansiyellerinde gözlenen serbest korozyon akımları (II) ve empedans(III) değerleri	105
Şekil 4.26. Sinterleme koşullarında 60 dakika(C.4) bekletilen kompozitin farklı iki yüzey katmanına ait 0,1M NaCl ortamındaki açık devre potansiyel değerleri(I), açık devre potansiyellerinde gözlenen serbest korozyon akımları (II) ve empedans(III) değerleri	106
Şekil 4.27. Sinterleme koşullarında 30 dakika bekletilen C.2 kompozitinin farklı iki yüzey katmanına ait 0,1M NaCl ortamındaki açık devre potansiyel değerleri(I) açık devre potansiyellerinde gözlenen serbest korozyon akımları (II) ve empedans(III) değerleri	108
Şekil 4.28. 15(C.1), 30(C.2) ve 60(C.4) dakika sinterlenen kompozitlerin farklı iki yüzey katmanına ait ve Şekil 4.25'deki tahribatsız işlemler sonunda edilen polarizasyon eğrileri.....	109
Şekil 4.29. Sinterleme koşullarında sırası ile 15, (C.1), 30 (C.2), 45 (C.3) ve 60(C.4) dakika bekletilen kompozitlerin farklı iki yüzey katmanına ait -1,4 ile -0,4 V potansiyelleri arasında polarize edilmeleri ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	111
Şekil 4.30. Şekil 4. 29'daki her bir kompozit tipine ait ortalama polarizasyon eğrilerinin potansiyel duvarı halinde karşılaştırılması	111

Şekil	Sayfa
Şekil 4.31. 600MPa ile 700MPa presleme basıncı uygulanan sırasıyla B.1 ve C.1 kompozitlerinin açık devre potansiyelleri.....	116
Şekil 4.32. 600MPa ile 700MPa presleme basıncı uygulanan sırasıyla B.1 ve C.1 kompozitlerinin -1,4V ile – 0,4V potansiyelleri arasında polarize edilmesi(a) ve bu polarizasyonun ardından -1,4V ile+0,4V arasında polarize edilmesi(b) sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin potansiyel duvarı şeklindeki gösterimleri	117
Şekil 4.33. Farklı presleme basınçlarında elde edilen Al-CuO numunelerinin aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasındaki empedans değerleri.....	118

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. %80 Al-%20 CuO tozlardan hazırlanan karışım.....	63
Resim 3.2. Fırın haznesi şematik kesit görüntüsü	65
Resim 3.3. Üretim işleminde kullanılan kalıpların genel görüntüsü.....	65
Resim 3.4. a) 15, b) 30, c) 45 ve d) 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilen in-situ kompozitlerin üretim sonrası görüntüleri	65
Resim 3.5. Kullanılan referans ve karşı elektrotlar a) Standart kalomel elektrot (SCE) b) Platin elektrot.....	66
Resim 3.6. 0,1M NaCl içeren ortamda alüminyum matris kompozit elektrotların korozyon ölçümlerinde kullanılan düzenek.....	67
Resim 3.7. Trinoküler metal foto mikroskobu.....	69
Resim 4.1. 750°C' de bir saat sinterlenen alüminyumun matrisin polarizasyon uygulaması öncesi ve sonrasında alınan optik mikroskop görüntüleri (100 defa büyütülen yüzey parçası)	91
Resim 4.2. Sinterlenen alüminyum yüzeyinde korozyon ortamındaki lokal oluşumlar.....	93
Resim 4.3. C.1(AMMK) numunesinin polarizasyon öncesi ve sonrasında alınan (x100) optik mikroskop yüzey görüntüleri.....	98
Resim 4.4. 1000°C de 15(C.1), 30 (C.2), 45 (C.3), 60(C.4) dakika sinterlenen numunelerin aşırı polarizasyon öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri(x100).....	112
Resim 4.5. Alüminyum metal matris kompozitlerde sinterleme sonucu oluşan intermetalik katodik partiküller ve korozyon ortamındaki ara yüzeyde gerçekleşen aktivitelerin modellenmesi.....	113
Resim 4.6. 600MPa ile 700MPa presleme basıncı uygulanan sırasıyla B.1 ve C.1 kompozitlerinin -1,4V ile -0,4V arasındaki polarizasyonu sonunda(a), (a) işleminden sonra -1,4V ile 0,4V arasında polarize edilen yüzeylerinin (b) 100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Amper
Al	Alüminyum
Al₂O₃	Alüminyum oksit
cm	Santimetre
Cu	Bakır
CuO	Bakır oksit
(dE/dİ)_i→0	Polarizasyon eğrisinin eğimi
E	Potansiyel
E_{i=0}	Sıfır akım potansiyeli
E_{KOR}	Korozyon potansiyeli
İ	Akım
İ_{KOR}	Korozyon akımı
mA	Miliamper
mV	Milivolt
NaCl	Sodyum Klorür
R₂	Korozyon direnci
V	Volt
µA	Mikroamper
β_a	Anodik tafel eğimi
β_c	Katodik tafel eğimi
Q	Yüzey yükü
Q_a	Anodik yüzey yükü
Q_k	Katodik yüzey yükü
Q_{net}	Net yüzey yükü

Kısaltmalar	Açıklama
ADP	Açık devre potansiyeli
AMMK	Alüminyum metal matrisli kompozit
CE	Karşıt elektrot (Counter electrode)
DTA	Diferansiyel termal analiz (Differential thermal analysis)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential scanning calorimeter)
MMK	Metal matrisli kompozit
MMNK	Metal matrisli nano kompozit
RE	Referans elektrot (Reference electrode)
SCE	Doygun kalomel elektrot (Saturated calomel electrode)
SEM	Taramalı elektron mikroskop (Scanning electron microscope)
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission electron microscope)
WE	Çalışma elektrodu (Working electrode)
XRD	X ışını kırınım ölçer (X ray diffraction)

1. GİRİŞ

Metal matrisli nano kompozit (MMNK) malzeme, aynı veya farklı gruptaki iki ya da daha fazla sayıdaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, makro düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılır. Metal matrisli kompozitler (MMK) yüksek mukavemet, aşınma ve korozyon direnci, yorulma ömrünün uzun olması, düşük yoğunluk ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda korumalarından dolayı günümüzde havacılık ve otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu özelliklerinin yanında ısıl genişlemenin düşük ve ısıl iletkenliğinin yüksek olması alüminyum matrisli kompozitten üretilmiş malzemelerin kullanımını avantajlı hale getirmiştir [1].

MMNK'lerin üretiminde en yaygın kullanılan matris malzemeleri yüksek korozyon dirençleri ve düşük yoğunlukları nedeniyle alüminyum (Al) ve alaşımlarıdır. Alüminyum esaslı MMNK'lerin kuvvetlendirilmesinde, izotropik özellikler sergilemeleri nedeniyle daha çok partiküller tercih edilmekte ve farklı katkı fazları sentezlenmeye çalışılmaktadır.

Günümüzde yaygın bir yöntem olarak kullanılmakta olan ve kuvvetlendirici partiküllerin dışarıdan matris içerisine katılması (ex-situ) ilkesine dayanan MMNK üretiminde en büyük problem, kuvvetlendirici fazın sıvı metal tarafından tam olarak ıslatılamaması sonucu ortaya çıkan ara yüzey problemleridir. Çok iyi bilinmektedir ki, takviye fazı ve matris alaşım arasındaki ara yüzey MMNK'lerin mekanik davranışlarında önemli bir etkiye sahiptir. Uygulanan dış kuvvetlerin matris tarafından takviye fazına iletimi bu iki bileşen arasında güçlü bir ara yüzey oluşması ile mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, sıvı metal ile kuvvetlendirici faz arasındaki adhezyon kuvvetlerinin yükseltilmesi oldukça önemlidir. Metalurjik olarak; ara yüzeyde oluşabilecek eksik ıslanmalar bir takım kimyasal reaksiyonlara ve gözeneklere sebep olabilmekte, katılma esnasında ise matris dendritleri bu partikülleri dışarı doğru itip matris fazı içerisinde topaklanmalarına (cluster effect) böylece heterojen bir mikroyapı oluşturmalarına sebep olabilmektedirler.

Ex-situ kompozitlerde ki diğerk önemli bir problem ise, kuvvetlendirici partiküllerin boyutunun ve hacimsel oranının artması ile kompozitin kırılmasına neden olan çatlak başlangıç noktalarının artmasıdır. Bu durum korozyon açısından da oldukça önemlidir çünkü oluşan düzensiz bir mikroyapı ve farklı intermetalik partiküller arasındaki değışken bölge hacminin büyümesi korozyona karşı seçimli zayıf bölgelerin oluşmasına yol açar buda lokalize korozyonu tetikler. Bu tehlikeli korozyonun temel sebebi Al matris üzerinde oluşan koruyucu oksit filminin sürekliliğinin bozularak hasara uğramasıdır. In-situ tekniğı ile üretilen kompozitlerde bu problemlerin önüne geçmek mümkündür [2-4].

MMNK'lerin ara yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan en etkili yöntem, kuvvetlendirici partiküllerin sıvıya sonradan ilavesi yerine, sıvı eriyik içerisinde yerinde (in-situ) reaksiyonlarla oluşturulmasıdır [5,9]. Genel anlamda, MMNK'lerin üretiminde in-situ reaksiyonların kullanılmasının iki temel amacı vardır. Bunlardan biri, ıslanabilirlik problemini ortadan kaldırıp istenmeyen ara yüzey reaksiyon ürünlerinin oluşumunu engellemek, diğeri ise tane boyutu ile dayanım arasında var olan ters orantılı ilişkiden yaralanarak matris fazı içerisinde homojen dağılmış ve termodinamik olarak kararlı nano boyutlu kuvvetlendirici bileşenler sentezleyebilmektir. Bu şekilde hazırlanan bir kompozitte matrise dağılan nano boyutlu katodik partiküller temas ettikleri matris ara yüzeyindeki korozyona aktif bölgelerin homojen bir şekilde pasifleşmesini sağlar. Bu durum metal matris kompozit yapılar için büyük risk oluşturan kuvvet kaybını ve tehlikeli lokalize korozyon eğilimini önemli ölçüde azaltır.

MMNK'lerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemler; reaktif sıcak presleme (RHP), ekzotermik yayılma (XD), kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS), reaktif sıkıştırırmalı döküm (RSC) ve yanma yardımcı dökümdür (CAC). Bu yöntemler arasında özellikle ekzotermik dispersiyon ve reaktif sıcak presleme yöntemleri ekonomik olmaları ve matris fazının erime noktasının hemen üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmeleri nedeniyle tercih edilebilmektedirler. . Metal matris içerisinde nano boyutta TiC, TiN, TaC, SiC, Al₂O₃ TiB₂, MoSi₂, VC, AlZr₂ gibi çok farklı yapıda in-situ kuvvetlendiriciler sentezlemek mümkündür.

Üretimde kullanılan her bileşen içinde bulunduğu ortamla kimyasal veya elektrokimyasal olarak bir reaksiyona girer ve zamanla korozyona uğrar. Bu durum nanokompozitlerin kullanımını zorlaştırır. Literatür taramalarından görüldüğü gibi alüminyum metal matrisli nano kompozit malzemelerde(AMMK) korozyonun ara yüzey boşlukları yoluyla tetiklendiği birçok araştırmacının ortak görüşüdür.

Literatürde AMMK malzemelerin korozyonu üzerine çeşitli çalışmalar, kuvvetlendirici katıkların korozyon direncini olumsuz yönde etkilediğine dikkat çekmiştir. Birçok araştırmacı tarafından AMMK'larda gözlemlenmiş korozyon mekanizmaları ve bunların etkilerinin bir özeti aşağıda sunulmuştur.

1. Üretim esnasında, kuvvetlendirici ve matris arasında meydana gelen reaksiyonlar ve bunların sonucunda ortaya çıkan ürünlerin korozyon üzerine etkisi,
2. Kuvvetlendirici/matris ara yüzeyindeki partikül büyüklükleri bununla ilişkili boşluk oranına bağlı oksit yapılanmasının etkisi,
3. Kuvvetlendirici/matris ara yüzeyinde alaşım elementlerinin ayrışmaun etkisi,
4. Kompozit üzerinde oluşan tabakaların etkisi,
5. Kuvvetlendirici/matris arasında oluşan mikro galvanik etkiler,
6. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranının ve boyutunun etkisi,
7. Kompozitlere uygulanan ısı işlemlerin etkisi,
8. AMMK'ların üretim proseslerinin etkisi.

Burada korozyon açısından bu mekanizmaların en tehlikelilerinin, genel olarak kuvvetlendirici/ matris ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar ve bu ara yüzeydeki boşlukların etkisi olduğu birçok araştırmacının üzerinde hem fikir olduğu konulardır [2].

Ex-situ tekniğine göre üretilen malzemelerde mekanik ve korozyon açısından ortaya çıkan olumsuzluklar malzemenin mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sınırlar. Günümüzde konu üzerine devam etmekte olan çalışmaların büyük bir çoğunluğu bu kompozitlerin sentezlenebilirliği ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır.

İn-situ tekniğine göre üretilen MMNK'larda ise söz konusu olumsuzlukların büyük oranda ortadan kalkacağı bildirilmesine rağmen bu malzemelerin korozyon mekanizmasını ortaya koyan çalışmalar yok denecek kadar azdır. Kontrollü yüksek basınç altında Al-CuO toz karışımının in-situ işleme tabi tutulmasıyla elde edilen nano partiküler metal matris kompozitlere ait korozyon özelliklerine literatürde rastlanmamıştır.

Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler bir araya getirilirken, şayet her türlü bileşenin olumsuz özellikleri göz önüne alınmadan bir birleştirme gerçekleştirilirse bu olumsuzluklar nihai kompozit ürüne de yansır [12]. Bu durum özellikle alüminyum alaşımlı kompozitler için oldukça önemlidir. Çünkü bu tür kompozitlerde korozyon dayanımı bir koruyucu oksit film ile sağlanır ve matris içerisinde sentezlenen kuvvetlendirici faz, film içinde daha fazla boşluklara veya süreksizliklere neden olabilir. Böylelikle kompozit içerisinde korozyon başlangıç noktaları artabilir. Bu bölgelerin artması da çeşitli saldırıların sorumlusu olarak kompozitin gösterilmesine neden olur [13,14].

2. GENEL BİLGİLER

Alüminyum ve alaşımlarında genellikle ortam koşullarına bağlı olarak, lokalize korozyonu tetikleyen durumlar söz konusudur. Alaşımın genelindeki korozyon özelliklerini belirlemek için, ara yüzey ve lokal bölgelerin detaylı incelenmesi malzemenin gelişeceğini tahmin etmek açısından önemlidir. Bu yüzden lokal yerlerdeki korozyon mekanizması mikro-nano boyutta belirlenmesi gerekir.

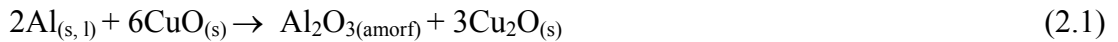
Hazırlanan malzemenin korozyonunun izlenmesinde öncelikle ara yüzey aktivitesini ortaya koyacak malzemeye uygun test yöntemi geliştirilmesi, malzemenin kalite kontrolünün doğru yapılabilmesi açısından önem arz eder. Mevcut korozyon ölçüm yöntemlerinin çoğunlukla genel korozyon özelliğini belirleyecek şekilde düzenlenmiş ve formüllendirilmiş olması sebebiyle bu yöntemler, ticari metal ve alaşımlarda daha baskın olan lokalize korozyonun belirlenmesi için yeterli değildir. Bu yöntemlerin uygulanması malzemenin korozyon özelliklerini açıklamada ancak kısıtlı bir yaklaşım getirebilir.

İyi bir metal matris kompozit üretirken dikkat edilecek en önemli faktörlerden birisi kompozit içindeki partiküller ile Al matris ara yüzeyindeki ıslanabilirliktir. Ara yüzey ıslanabilirliğinin düşük olması durumunda lokal ara yüzey boşluk alanları büyüyecek, yüzeydeki koruyucu oksit filmi sürekliliğini kaybedecek ve ara yüzelerde sürekli olarak aktifleşen korozyon riski artacaktır. Ayrıca bu durum üretilen malzeme basınç altında iken maruz kaldığı tabaka kaymalarına(dislokasyon) karşı intermetalik partiküllerin göstereceği frenleyici etkiyi de zayıflatacaktır. Bu nedenle kompozit malzeme üretiminde yapılan çalışmalar nano partiküllü metal matris kompozit üretmek üzere in-situ yöntemler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Peng ve arkadaşları, Al-CuO ikili sisteminden in-situ α -Al₂O₃ faz sentezlenmesini çalışmışlardır. Bu amaçla, % 80Al ile %20 CuO karışımı üzerinde değişik termal analizler yapmışlar ve Al ile CuO arasındaki in-situ yer değiştirme reaksiyonlarının 580-870°C arasında yer aldığını belirlemişlerdir (Şekil 2.1). Al-CuO toz karışımına kontrollü bir ısıtma programı uygulamışlar, böylelikle karışımın reaksiyon ürünlerine

ait fiziksel özellikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak tespit etmişlerdir. Şekil 2.1' de sundukları termogramda iki maksimum ve bir minimum pik gözlemlenmiştir. Maksimum noktaları ekzotermik süreçlerin bir sonucu olup numuneden açığa çıkan ısıyı ifade eder ve sistemde sıcaklığının yükselmesine neden olur. Erime ile ilgili aşağıya doğru olan pik ise ısının absorplandığını yani endotermik süreçleri göstermektedir. Peng ve arkadaşları Şekil 2.1'de 655°C'de görülen negatif endotermik pikin (pik 1) Al'un erimesi ile oluştuğunu söylemektedirler. Bu çukurun sağ ve solunda 635 ila 680°C'ler arasındaki sıcaklıklarda görülen iki pozitif ekzotermik pikin ise aslında çukurun sağ ve soluna yerleşmiş büyük bir pikin (pik 2) parçaları olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu büyük pikin Al-CuO arasında gerçekleşen reaksiyona karşı geldiğini, ancak, Al'un erime çukurunun bu pik üzerine rastlamasından dolayı bu pikin endotermik çukur tarafından iki ayrı pike ayrıldığını belirtmişlerdir [5,10-11].

Araştırmacılar yukarıda belirtilen sıcaklıkta Al ile CuO arasında gerçekleşen reaksiyonları,

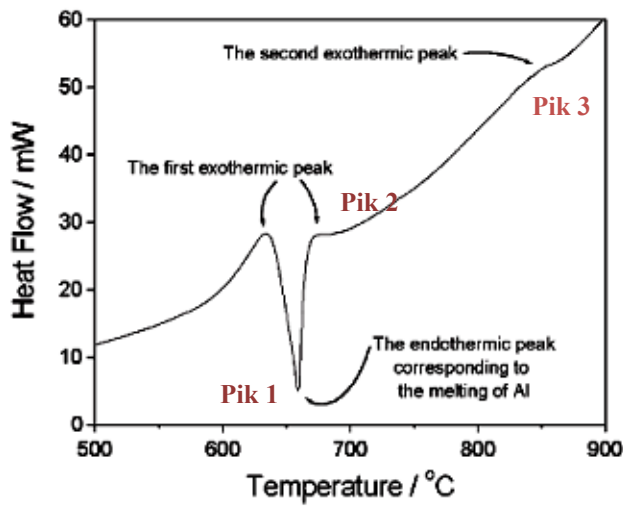


şeklinde sunmuşlardır. Eşitliklerde; s: katı (solid) ve l: sıvı (liquid) gösterimi ile tanımlanmıştır.

Bu duruma göre; 635 ila 680°C'ler arasındaki sıcaklıklarda Al ile CuO'in reaksiyonu sonucu Cu₂O bileşiği oluşmuş ve açığa amorf yapılı Al₂O₃ partikülleri çıkmıştır. Ardından, yapı içerisindeki Al ile reaksiyona girerek Cu açığa çıktığı görülmektedir. Peng ve arkadaşları'nın termogramda gözlemledikleri ikinci bir ekzotermik pik ise (Şekil 2.1, pik 3) 800-830°C arasındadır. Peng ve arkadaşları (2003), bu piki 2.3 ve 2.4 reaksiyonları ile açıklamaktadırlar [5].



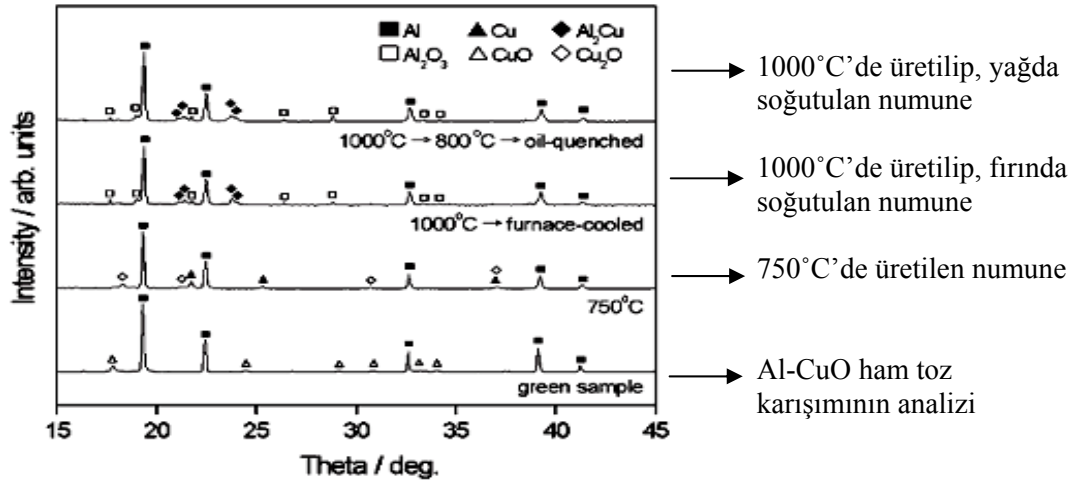
Bu reaksiyonlara göre ise, reaksiyon 2.2 ile açığa çıkan Cu, Al ile bir alaşım oluşturmakta, amorf yapılı Al_2O_3 partikülleri ise yapı içerisinde termodinamik olarak daha kararlı alümina'lara ($\alpha-Al_2O_3$) dönüşmektedir. Özetle bu çalışma, Al ile CuO arasındaki yer değiştirme reaksiyonlarının iki adımlı olduğunu birinci reaksiyonun yaklaşık $580-700^\circ C$ arasında başladığını ve sinterleme sıcaklığı arttıkça amorf yapılı Al_2O_3 'lerin daha kararlı $\alpha-Al_2O_3$ kristallerine dönüştüğü söylenmektedir. Sonuç olarak, kararlı $\alpha-Al_2O_3$ kristalleri elde edebilmek için, termogramdaki bu ikinci ekzotermik pikten ($830^\circ C$ 'den) daha yüksek bir üretim sıcaklığı seçilmesi gerektiği açıktır.



Şekil 2.1. %80 Al-%20 CuO toz karışımının diferansiyel termal analizi (DTA) [5]

Peng ve arkadaşları, aynı zamanda ağırlıkça %80 Al ile %20 CuO içeren toz karışımlarından termogramda görülen bu son pikin üst ve altındaki sıcaklıklarda (750 ve $1000^\circ C$ 'ler de) iki farklı kompozit üretimi yapmışlar ve kompozitler üzerinde yaptıkları XRD analizlerinde yukarıda geçen eşitliklerin gerçekleştiğini doğrulamışlardır (Çizelge 2.1). Araştırmacılar buna ek olarak, kompozitlerin üretim işlemi üzerine soğutma hızının etkisini de çalışmışlar ve bu amaçla $1000^\circ C$ 'de yaptıkları üretimleri, sırası ile önce fırında daha sonra da yağda soğutarak iç yapı özelliklerini karşılaştırmışlardır. Yaptıkları XRD analizlerinde oluşan fazların değişmediğini (Şekil 2.2, Çizelge 2.1) ancak, yağda soğutulan numunenin mikroyapısının fırında soğutulan numuneye göre daha homojen bir in-situ faz

dağılımına sahip olduğunu ve tane boyutunun hızlı soğuyan numunede (yağda yapılan soğutma) daha küçük olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.3).



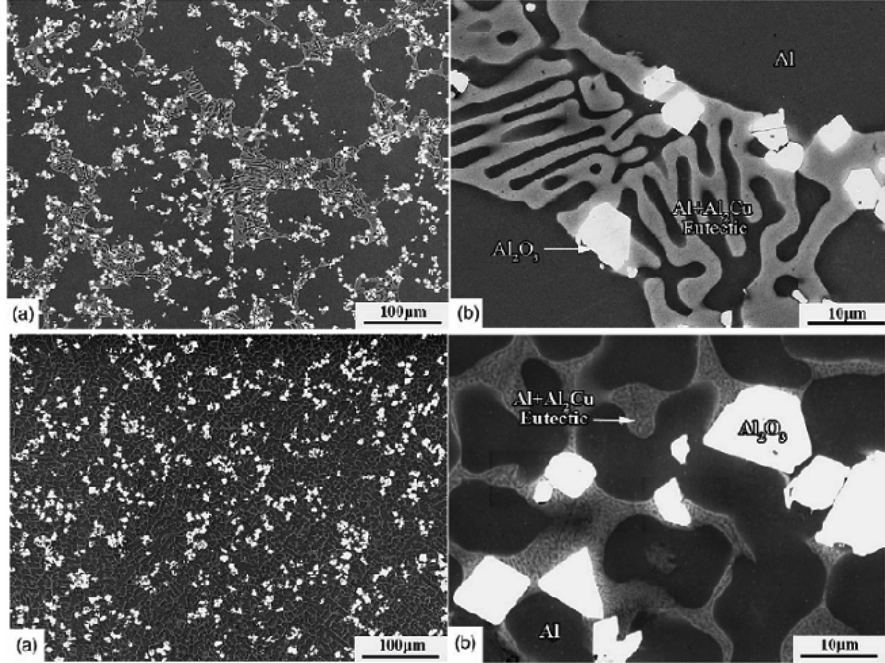
Şekil 2.2. Kompozit üretiminde kullanılan ham Al-CuO karışımının, 750°C’de üretilen kompozitin ve 1000°C’de sinterlenip fırında ve yağda soğutulan kompozitlerin XRD analizleri [5]

Çizelge 2.1. Şekil 1.2’de sunulan XRD grafikleri sonucu numunelerde gözlenen fazlar [5]

Numune	Fazlar					
	Al	CuO	Cu ₂ O	Cu	Al ₂ O ₃	Al ₂ Cu
Ham numune Al-CuO toz karışımı	√	√				
750°C’de sinterlenmiş numune	√		√	√		
1000°C’de sinterlenmiş numune (fırında soğutulmuş)	√				√	√
1000°C’de sinterlenmiş numune (yağda soğutulmuş)	√				√	√

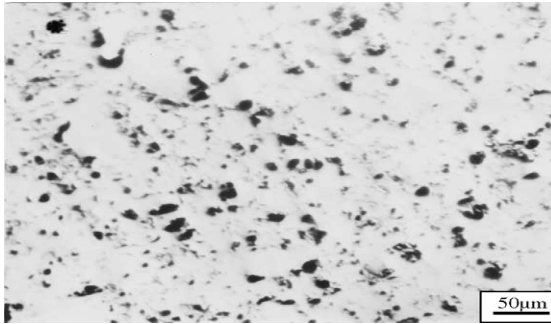
Şekil 2.3’de 1000°C’de üretilip fırında ve yağda soğutulan kompozitlerin değişik büyütmelelerdeki mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Sönük beyaz alanlar CuAl₂, siyah alanlar Al-Cu katı çözeltilisini, parlak beyaz partiküller ise α-Al₂O₃ in-situ fazlarını ifade etmektedirler. Matrisin yüksek büyütmele incelemelerinde ise bu kısmın Al-Cu alaşımı ile CuAl₂ bileşenlerinden oluşan bir ağ şeklinde oluştuğu yine bu çalışmada açığa çıkarılmıştır. Bu çalışma in-situ faz oluşumu üzerine soğutma hızının etkisini gösterdiği halde, sinterleme süresinin etkisini açığa vurmamaktadır. Bu nedenle, sunulan

çalışmada, 1000° C’de yapılan üretimler için farklı sinterleme süresinin etkisi incelenmiştir.

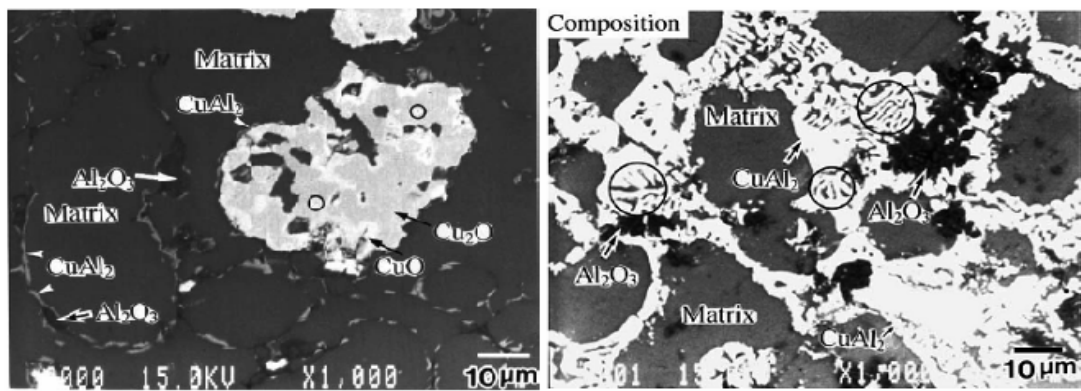


Şekil 2.3. 1000°C’de üretilip fırında(a,b) ve yağda(c-d) soğutulan kompozitlerin değişik büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri [5]

Tongxiang ve arkadaşları, yeniden ergitme yöntemi ile Al-CuO sisteminden, Al/Al₂O₃ in-situ kompozitler elde etmişler ve bu kompozitlerin üretimi esnasında gerçekleşen reaksiyonları çalışmışlardır. Çektikleri optik görüntülerde özellikle korozyon açısından da oldukça önemli olan makro gözeneklere ve boşluklara rastlamamışlardır (Şekil 2.4) ki bu boşluklar korozif bir ortamda lokalize korozyon başlangıç noktaları olarak hareket etmektedirler. Ancak, daha yüksek büyütmelerde çektikleri elektron mikroskobu görüntülerinde ve bu görüntüler üzerinde yaptıkları elektron prob mikro analizlerinde (Şekil 2.5), Al tane sınırlarına yerleşmiş az miktarda CuAl₂ ve Al₂O₃’ün varlığını açığa çıkarmışlardır [10].



Şekil 2.4. Al-CuO sisteminin metal mikroskobu ile çekilen optik yapı görüntüsü



Şekil 2.5. Al/CuO sisteminin EMPA sonuçları

Buldukları sonuçları XRD analizleri ile karşılaştıran Tongxiang ve arkadaşları (2003), üretim işlemi sonrası, in-situ Al_2O_3 kristallerinin oluşumu nedeniyle Al'un yoğunluğunda önemli miktarlarda azalma olduğunu ancak, eser miktarlarda da olsa kompozit içerisinde ham yani reaksiyona katılmamış CuO piklerinin olduğunu gözlemlemişlerdir. Tongxiang ve arkadaşları (2003), bu durumu, eşitlik 2.5 ile oluşan Cu_2O tabakalarının ham (reaksiyona girmemiş) CuO partiküllerini çepeçevre sarmasına, böylelikle, çekirdek içindeki CuO parçacıklarının reaksiyona katılamamasına bağlamışlardır.



Yapılan bu çalışma in-situ kimyasal reaksiyonlarının işlem sıcaklığı, bekleme süresi (sinterleme süresi), ısıtım ve soğutma hızları gibi birçok işlem parametresine parametreye bağlı olduğunu ortaya koyması bakımından oldukça önemlidir [10].

Yüksek basınç ve sıcaklıkta in-situ yöntemle hazırlanan nano ölçekli metal matris kompozitlerin diğer malzemelere göre korozyon bakımından üstün özellikleri şöyle sıralanabilir;

- İn-situ yöntemle üretilen kompozitte oluşan ve metal matrise göre daha soy intermetalik nano partiküller, malzemenin katodik bölgelerini oluşturur. Bu oluşum pasifliğin sağlanmasında ve devam etmesinde önemli rol oynarlar.
- Korozif bir ortamda su ve/veya oksijenin katot yerlerinde eş zamanlı indirgenmesi, partiküle komşu mikro matris alanlarının da eş zamanlı olarak homojen oksit filmiyle kaplanmasına yol açar. Herhangi bir şekilde oksit filminin bozulan yerleri o bölgeye en yakın katodik partiküller tarafından hızla tamir edilir.
- İn-situ uygulama ile oluşan nano partiküllerin mümkün olabildiğince homojen bir şekilde matrise dağılması sağlanabilir. İntermetalik katodik nano partiküllerin yoğun olması beklenir. Bu şekilde pasifleşme hızlı, pasif film sürekli ve homojen olup kendini korozif ortamda tersinir olarak yenileyebilir.
- İn-situ uygulamalarda matris içindeki katodik partiküllerin, ex-situ uygulamalardaki bakır partiküllere göre Al ile daha geçimli olan $CuAl_2$ şeklinde yapılanmasıyla, metal matris/intermetalik partikül ara yüzey aktiviteleri azaltılabilir.
- Nano partiküllerin malzemenin basınç altında dislokasyonuna karşı frenleyici etkisinin olması malzemenin sağlamlığı açısından önemlidir.
- Ara yüzeyde ıslanabilirliğin artırılmasına bağlı olarak ara yüzey korozyon aktivitesi azaltılabilir.
- Sıradan bütün ticari metallerde görülebilen ve lokal pH azalması ile otokatalitik olarak hızlanan tehlikeli lokalize korozyon mekanizmasının önü, ara yüzeydeki

katodik partiküllerin pH yı yükseltici etkisiyle kesilir. Böylece metal yüzeyinde otokatalitik olarak büyüyen anot çukurlarının oluşmasını engellenir.

- Sinterleşme koşullarındaki farklı uygulama seçenekleri(sıcaklık, sıcak-soğuk pres basıncı, sinterleme süresi, CuO yüzdesi v.b.) korozyon, mekanik ve tribolojik özellikler bakımından en uygun kompozitin üretilmesinde farklı seçenekler sunar.

AMMK'larda oluşan intermetalik katodik partiküllerin etkisiyle ara yüzeyleri bazikleştiren katodik reaksiyonlar korozyon açısından tehlikeli asidik anot çukurlaşması riskini ortadan kaldırır. Bununla beraber optimum koşullar sağlanmadan üretilen bir kompozitte ara yüzey pH nın aşırı yükselmesi katodik korozyona yol açabilir. Bu yüzden AMMK'ları malzemenin ara yüzeyden başlayan katodik korozyon açısından incelenmesi başlıca önem arz eder.

Bu çalışmada ilk kez, üretim maliyetlerini düşüreceği düşüncesiyle konvansiyonel sıcak presleme yöntemi kullanılarak farklı sentezleme koşullarında üretilmiş in-situ Al-CuO nano-kompozitlerin ara yüzey ve üretim parametrelerinin optimizasyonunu ile yakından ilgili olan korozif özellikleri çeşitli açılardan incelenmiştir. Bu tür malzemelerdeki korozyonun temel prensipleri ortaya konmuştur. Çünkü, MMNK'ların mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sınırlandıran etmenlerin başında in-situ fazların korozyon dayanımı üzerine olan etkisinin ne olduğunun tam olarak bilinmemesi gelmektedir. Hem mekanik özelliklerinin hem de korozif özelliklerinin birlikte artırılması amaçlandığından, elde edilecek sonuçların hem bilimsel hem de endüstriyel uygulamalar açısından önemli olacağı düşünülmektedir.

2.1. Kompozit Malzemeler

En az iki farklı malzemenin belirli bir amaca yönelik olarak bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Farklı nitelikteki malzemelerin bir araya getirilmesindeki amaç bileşenlerin hiç birinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşımasını sağlamak ve birbirlerinin zayıf yönlerini düzeltmektir. Başka bir deyişle,

farklı türden bileşenlerin bir araya getirilmesiyle daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretimi amaçlanmaktadır.

Kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya bir kaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Kompozit oluşturma amaçları; rijitlik, kırılma tokluğu, yüksek sıcaklık özellikleri, elektrik iletkenliği, hafif-ağırlık, çekme dayanımı, aşınma dayanımı, yorulma dayanımı, korozyon dayanımı, ısıl iletkenlik, akustik iletkenlik, ekonomiklik, estetik görünüm olarak sıralanabilir.

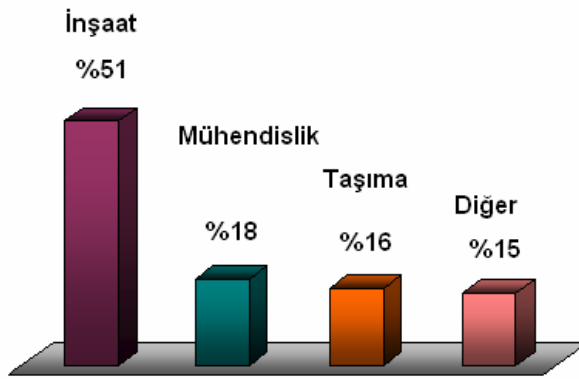
Ayrıca dolaylı olarak malzemenin birim maliyeti de düşürülmektedir. Bu amaca yönelik olarak kompozit malzeme üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Hepsinde değişmeyen temel ilke, bileşenlerin zayıf yönlerinin amaç doğrultusunda iyileştirilerek daha nitelikli bir yapının elde edilmesidir. Bir kompozitin yapısında genelde “matris” olarak kabul edilen sürekli bir faz ile onun içinde dağılı değişik özelliklere sahip donatı fazından meydana gelmektedir.

Kompozit malzeme türleri kendi içinde polimer kompozitler, metal kompozitler ve seramik kompozitler olarak sınıflara ayrılır. Metal kompozitlerde kompoziti sürekli bir arada tutan ve malzemenin özelliklerini belirleyen matris malzemesi olarak metaller kullanılır. Taşıyıcılık açısından, özellikle polimer matris malzemesine kıyasla yüksek dayanıma sahiptirler. Maliyetlerinin ve üretimlerinin zor olmasının yanında malzemenin dayanımını önemli ölçüde artırması ve yüksek sıcaklıklarda kullanımına olanak vermesi açısından çoğunlukla tercih edilmektedirler.

Metal matris kompozitler bir metalik fazın istenen amaca yönelik belirlenen bazı takviye malzemeleri ile eritme vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak elde edilirler. Bakır, alüminyum, titanyum, nikel, gümüş gibi metaller kompozit üretiminde metal matris malzemesi olarak başta gelmektedir.

2.2. Alüminyum Metal Matrisli Kompozitler (AMMK)

Alüminyum esaslı metal matrisli kompozitler (AMMK) özellikle otomotiv, uçak ve uzay endüstrilerindeki birçok mühendislik uygulamaları başta olmak üzere ev aletleri, elektrik ve elektronik, otomotiv, iş makineleri, tarım sektörü, inşaat, taşımacılık, şehir planlama ve mobilya sanayi alanlarında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Uzun yıllardan beri bilinmelerine karşın kullanımları geçtiğimiz son 15 yılda hızlanarak artmıştır.



Şekil 2.6. Alüminyum alaşımlarının endüstride kullanım yüzdeleri [2].

AMMK malzemeler sahip oldukları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, iyi aşınma direnci ve yüksek sıcaklık mukavemeti gibi üstün özellikleri nedeniyle farklı gereksinimlere cevap vermektedirler. Ancak, gelişen teknolojiyle beraber AMMK malzemelerden beklenen performans özelliklerinin de sürekli olarak geliştirmesi gerekir. Malzemelerin içerdikleri farklı fazlar, farklı ara yüzey yapılanmaları ve farklı partikül boyutları bu kompozitlerin korozyon mekanizmasını çok karmaşık hale getirir. Bu nedenlere bağlı olarak AMMK malzemeler sahip oldukları üstün özellikleri yanında birçok olumsuzluğu da bünyelerinde taşımaktadırlar.

2.3. Alüminyum Metal Matrisli Kompozitlerde Görülen Olumsuzluklar

Bu tür kompozit malzemelerdeki en büyük problem, kuvvetlendirici/matris ara yüzeylerinde oluşan eksik adhezyon ve kuvvetlendirici fazların yapıya homojen bir şekilde dağıtılamamasıdır. Eksik ıslanabilirlik nedeniyle ara yüzeylerde oluşan gözenekler malzemenin mekanik özelliklerini oldukça düşürürler ve ciddi mikroyapısal hasarlara neden olabilirler [15-17]. Örneğin, akma mukavemeti altında görülebilecek yorulma hasarı, normal olarak kompozit içerisindeki bu gözeneklerde başlayarak gelişir çünkü bu bölgeler yüksek oranlarda gerilme yığılmalarının bulunduğu bölgelerdir [11]. Diğer taraftan ıslanma farkının oluşması ara yüzeylerde sub-mikro lokal konsantrasyon pillerinin oluşmasına ve buna bağlı olarak da lokalize korozyonun hızlanmasına yol açabilirler. Ayrıca, kesme gerilmelerinin neden olduğu kırılmalar da direkt olarak bu gözeneklerden başlayacağı için de kompozitin kesme mukavemeti azalacaktır [16]. Bu yüzden metal matrisli kompozitlerin üretiminde kuvvetlendirici/matris ara yüzeyleri arasında mümkün olduğu kadar kuvvetli bir adhezyon sağlanmaya çalışılır. Günümüzde bu amaca ulaşabilmek için, katkı fazları önceden kaplanmakta, yüzeyleri oksitlenebilmekte veya büyük boyutlu partiküller kullanılabilir. Ancak tüm bu önlemlere rağmen ara yüzeylerde yine bir takım gözenekler oluşmakta ve kompozitin performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Diğer taraftan çeşitli ısı işlemler sırasında (alaşımlayıcı) eser elementlerin difüzyonu, arafazlarda zenginleşmesi ve korozyona uygun lokalize mikro alanların oluşumu da [18, 19], adhezyon kuvvetleri göz önüne alınarak yapılacak işlemlerle büyük ölçüde giderilebilir.

2.3.1. Matris/kuvvetlendirici ara yüzeyindeki eksik ıslanabilirlik

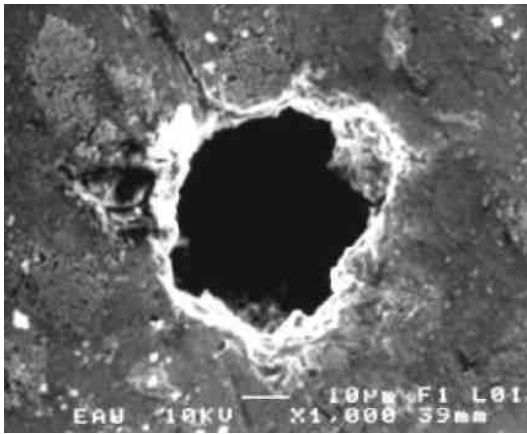
Kuvvetlendirici partiküllerin sıvı metaller tarafından ıslatılabilirliği, özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları açısından önemlidir. Bilindiği üzere, iyi bir ara yüzey uygulanan yükün matristen katkı fazına transferini ve dağılımını sağlayan en önemli unsurdur ve kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirir. Yüksek ıslanabilirlikte hazırlanan bir kompozitin lokalize korozyon eğilimide bir o kadar azalır. Kompozitlerin üretimi veya tekrar-ergitilmesi esnasında ara yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon

ürünleri, katkı fazının bozunması ve ıslatabilirliğin azalmasına yol açan başlıca problemlerdir.

2.3.2. Matris içerisinde oluşan gözenekler

AMMK'lerin üretimi esnasında değişik tip ve boyutlarda gözenekler oluşabilmektedir. Bu gözenekler kompozitin mekanik özelliklerini oldukça düşürürler ve ciddi mikroyapısal hasarlara neden olabilirler [20,21]. Çünkü, akma mukavemeti altında görülebilecek yorulma hasarları ya da kesme gerilmelerine maruz bir kompozitin uğrayacağı kırılma hasarları, gerilme yığılmalarının yüksek olduğu bu gözenekler içinden gerçekleşecektir.

AMMK'lerde lokalize korozyon mekanizmasının da büyük ölçüde bağlı olduğu gözenek oluşumu birkaç şekilde gerçekleşebilir. Gaz kabarcıkları (gas porosity) ve partikül kümelenmeleri (*cluster effect*) en sık rastlananlarıdır.



Şekil 2.7. Partikül kümelenmesi sonucu oluşan gözenek kenarlarında çekirdeklenmeye başlayan korozyon mekanizması [4]

2.3.3. Matris alaşım elemanlarının tercihli ayrışmaları

Konuyla ilgili yapılan pek çok çalışmada, AMMK'lerin üretimi ve üretim sonrası uygulanan ısıtma işlemler esnasında matrisi oluşturan alaşım elementlerinin, kuvvetlendirici/matris ara yüzeyine segregasyon olup matrisin kimyasal kompozisyon

dağılımını değiştirdiği bulunmuştur. Özellikle, yaşlandırma işlemi esnasında oluşan ikinci faz çökeltileri bu etkiyi artırmaktadır [22]. Takviye fazının hacimsel oranı arttıkça bu oran daha da artmaktadır.

2.3.4. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranı ve boyutunun etkisi

Kompozit içerisindeki takviye fazının boyutunun ve hacimsel oranının artması üretim esnasında bu sert parçacıkların kırılma ve çatlama riskini artıracaktır. Bu durum beraberinde matris/takviye ara yüzeyinde eksik adhezyon oluşturacaktır. Böylece düzensiz bir mikroyapı oluşturması yanında kompozitin korozyon duyarlılığını da artıracaktır. Çünkü alüminyum üzerinde oluşan koruyucu oksit film hasarı kusurlu ara yüzey miktarı arttıkça artmaktadır. Sonuçta kompozitin korozyon hızı, yani çukurcuk korozyonuna karşı duyarlılığı artacaktır.

2.4. Metal Matrisli In-situ Nano Kompozitler (MMNK)

Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan ve kuvvetlendirici partiküllerin dışarıdan matris içerisine katılması (ex-situ) ilkesine dayanan geleneksel metal matrisli kompozit (MMK) üretiminde yukarıda anlatılan olumsuzluklara sıkça rastlanmaktadır [23-25]. Özellikle, seramik-matris ara yüzeyi bu olumsuzlukların kaynağını teşkil etmektedir. Buda, AMMK malzemelerin mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Tüm bu problemlerin üstesinden gelebilecek ve ara yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan en etkili yöntem ise kuvvetlendirici partiküllerin sıvıya sonradan ilavesi yerine (ex-situ), sıvı eriyik içerisinde yerinde (in-situ) reaksiyonlarla oluşturulmasıdır [26,27]. Bu nedenle, bilim adamları tarafından yapılan değerlendirmeler, nano teknoloji tabanlı bu yeni yöntem ile üretilen kompozitlerin geleneksel kompozit malzemelere oranla daha çok tercih edileceğini ifade etmektedir. Çünkü iri taneli rakipleri ile karşılaştırıldıklarında nano yapılı malzemeler çok özel özellikler sergilemektedirler [28-30].

2.4.1. In-situ nano kompozitlerin mekanik ve tribolojik açıdan avantajları

In-situ nano kompozitlerin diğer malzemelere alternatif hale gelmelerinin en önemli nedeni, aynı bileşendeki kompozitlere göre matris/kuvvetlendirici ara yüzey düşük ıslanabilirliğinin ortadan kalkmasıdır. Bu tip malzemeler kompozitin hem mekanik hem de korozif özelliklerini aynı anda iyileştirmede de kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak;

- Mukavemetlerinin çok daha yüksek olması,
- Sıcaklık değişikliklerine ve termal şoklara karşı düşük hassasiyet göstermeleri,
- Özgül mukavemetlerinin çok yüksek olması,
- Ede edilen takviye fazlarının termodinamik açıdan kararlı olması,
- Takviye fazının matris içerisinde homojen bir şekilde dağılması,
- Aşınmaya karşı yüksek direnç göstermeleri,
- Yüksek elastik modüle sahip olmaları,
- Yeni tasarım esneklikleri sunmaları diğer ilgi çeken başlıca özellikleridir [31-33].

Nano fazlı kompozitler ile karşılaştırıldıklarında geleneksel MMK'lar da var olan iri ve sert kuvvetlendiriciler deformasyon esnasında kırılmakta böylece kompozitin plastik deformasyon ve işlenebilirlik kabiliyeti de azaltmaktadır. Aynı zamanda kırılan partiküller matris alایشim ile galvanik çiftler oluşturarak korozyon başlangıç noktalarını oluşturmaktadır. MMNK'larda partikül kırılma problemi ortadan kalkacağından korozyon dirençlerinde de iyileşme beklenmektedir.

Bu üretim yöntemi istenen özellikleri sağlayan daha hafif parçaların (motor parçaları, fren diskleri, uzay teleskopları gibi) üretilmesine imkân sağladığından ve hareketli sitemlerin toplam ağırlığında önemli oranda azalmaya neden olacağından yakıt tasarrufu sağlayacaktır. Bu kompozitler de aşınma ömrünün artması nedeniyle üretilen parçaların daha uzun süre kullanımını sağlayacağından ekonomik olarak ta birçok kazançlar sağlayacaktır.

2.4.2. In-situ nano kompozitlerin dezavantajları

Kompozit malzemeler, mantığı gereği çeşitli malzemelerin iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi sonucunda elde edilen daha iyi özelliklere sahip malzemelerdir. Şayet her türlü bileşenin olumsuz özellikleri mevcutsa bu özellikler nihai kompozit malzemeye de yansır. Örneğin kompoziti oluşturan matris organik çözücülere karşı dayanıksızsa, bu olumsuzluk onun oluşturduğu kompozite de yansır. Dolayısı ile bu kompozit malzemenin organik çözücülerin bol miktarda bulunduğu ortamlarda kullanılmaması gerekir. Aynı mantık sıcaklık, nem v.b. gibi diğer kimyasal etkiler açısından da yürütülebilir. Buna ek olarak;

- Üretimde kullanılan partiküllerin yüksek fiyatı,
- Sinterleme boyunca tane büyümesinin engellenememesi,
- Üretim esnasında istenmeyen reaksiyon ürünlerinin oluşabilmesi,
- Genellikle yüksek üretim sıcaklıklarına ihtiyaç duyulması,
- Henüz çok iyi tanımlanmış üretim parametrelerinin olmaması gibi dezavantajları da mevcuttur [34-35].

2.4.3. In-situ nano kompozitlerin üretim yöntemleri

In-situ seramik fazlarla kuvvetlendirilmiş MMK'lerin mekanik ve yapısal özelliklerini optimize etmek için çeşitli üretim teknikler geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın kullanılanları; reaktif sıcak presleme (RHP), ekzotermik yayılma (XD), kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS), reaktif sıkıştırılmalı döküm (RSC), yanma yardımcı dökümdür(CAC). Özellikle XD ve RHP yöntemleri ekonomik olmaları ve matriks fazının erime noktasının hemen üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler.

Bu teknikler ile metal bir matriks içerisinde mikronaltı boyutta TiC, TiN, TaC, SiC, Al₂O₃ TiB₂, MoSi₂, VC, AlZr₂ gibi pek çok in-situ kuvvetlendiriciler sentezlemek mümkündür.

Reaktif sıcak presleme yöntemi ilk olarak TiB_2 partiküller ile güçlendirilmiş metal matriks kompozitlerin üretimi için geliştirilmiştir [36]. Temel yapısı XD tekniğine dayanır. Tek fark in-situ ekzotermik reaksiyonların ardından gözenekli yapıdaki kompozitin sıcak olarak preslenmesidir. Böylelikle, yoğunluğu oldukça yüksek Al bazlı kompozitler tek adımda üretilebilmektedirler. Yapılan çalışmalar genellikle, Al matriks içerisinde Al_2O_3 ve TiB_2 oluşumu üzerine yoğunlaşmaktadır.

Bu üretim işlemi esnasında oluşan reaksiyonların hızı ve yoğunluğu; reaktanların boyutu, şekli, tozların kompakt haldeki yoğunluğu, ısıtma hızı, uygulanan basınç ve atmosfer gibi pek çok işlem parametresinden etkilenmektedir. Bu yöntemle, $NiAl/Al_2O_3$, $NiAl/TiB_2$, $NbAl_2/Nb$ ve $MoSi_2/SiC$ gibi in-situ kompozitlerin üretimi yaygın olarak yapılabilmektedir. En önemli avantajları, başlangıç malzemelerinin pahalı olmaması, üretimin tek adımda tamamlanması ve termodinamik olarak kararlı bir mikroyapının oluşturulabilmesidir. Düşük basınçlar gerektirmesi ve daha kısa işlem sürelerine ihtiyaç duyması da yöntemin diğer dikkati çeken üstünlükleridir.

2.5. AMMK'larda Görülen Korozyon Mekanizmaları ve Bunların Etkileri ile ilgili Ön Bilgiler

2.5.1. Üretim esnasında, kuvvetlendirici/matris arasında meydana gelen reaksiyonlar ve bunların sonucunda ortaya çıkan ürünlerin korozyon üzerine etkisi

Birçok araştırmacı MMK'lerin üretimi ve ısıl işlemi esnasında pek çok ara yüzey reaksiyonlarının oluştuğunu ve bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünlerinin anodik veya katodik tutum kazanması nedeniyle MMK'nın korozyon davranışını etkileyebileceğini söylemişlerdir [14, 37, 38].

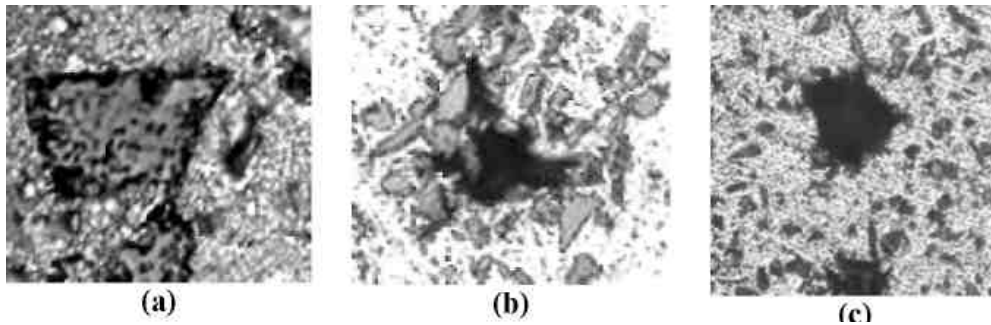
Bu istenmeyen reaksiyon ürününün oluşumunun çeşitli yöntemler kullanılarak engellenmesi gerekir. Bunun için kuvvetlendirici parçacıklar farklı bir metal ile kaplanarak seramik-metal sistemi metal-metal etkileşimine dönüştürülebilir [39].

Oluşan oksitlerin kararlı yapıya sahip olanları esas olarak kompozitin korozyon direncini artırsa da, çeşitli nedenlerle oksit filmin sürekliliğinde bozulmaya yol açan

ve onun kararlı ve uyumlu bir film oluşturmasını engelleyen her engel kompozit üzerinde çukurcukların çekirdeklenebilmesi için bir kaynak olarak davranacaktır. Koruyucu filmin bütünlüğünü ve adezyonunu artıracak her faktörün AMMK'ların korozyon direncini artıracığı söylenebilir.

2.5.2 Kuvvetlendirici/matris ara yüzeyinde oluşan boşlukların etkisi

Boşluklar özellikle malzeme üretimi sırasında oluşmaktadır. Yapılan çalışmalar kompozit içerisindeki boşluk miktarının artması ile korozyon direncinin zayıfladığını göstermiştir [37]. Dolayısıyla boşluk oranını azaltacak her işlemin korozyon direncini artıracığı, bu amaçla üretim yönteminin iyi seçilmesinin ve ekstrüzyon işleminin kompozit içindeki boşluk oranını azalttığına dikkat çekilmektedir. Partiküllerin homojen dağılımı sağlanmalıdır.



Şekil 2.8. AMMK'larda görülen tipik boşluk tipleri (a) Al/SiC adezyonun eksikliği ile, (b) Topaklaşma etkisi ile (cluster effect), (c) Kompozit içerisinde sıkışan gazların etkisi ile (gas porosity)

2.5.3. Ara yüzeyde oluşan elementsel ayrışmaların etkileri

Birçok araştırmacı alüminyumun korozyon dayanımını oluşturduğu kararlı oksit filmle ilişkilendirmiştir. Oksit film içinde parçacık veya lameler gibi kuvvetlendiricilerin bulunması bu oksit filmin hasara uğramasına neden olmakta, bu etkinin oluşan safsızlıklar veya ayrışmalar ile birleşmesi sonucunda ise MMK'nin korozyon direncini etkileyebilmektedirler. Bununla birlikte, özellikle yaşlandırma esnasında kuvvetlendirici/matris ara yüzeyinde oluşan ikinci faz çökeltileri de bu

etkiyi oldukça artırabilirler [22]. Örneğin kompozitlerde α -fazı içindeki Cu mikroyarışma değişimleri, saf alaşımın içindeki değişimden daha büyük bir orandadır. Koruyucu oksit film hasarı, tercihen bakırı azalmış bu bölgeler içinde oluşur, buralar malzemenin mikro yapısı içinde yerel anotlar olarak hizmet ederler. Sonuç olarak ta, daha fazla sayıda çukurcuk başlangıç bölgeleri oluşur [13]. Böylece kompozitin korozyon karakteristikleri tamamen olmasa da kısmen değişebilmektedir.

2.5.4. Kompozit üzerinde oluşan tabakaların etkisi

Yukarıdaki açıklamalar dikkate alındığında kompozitin korozyona maruz kalma süresi arttıkça korozyon hızının azaldığı görülebilir. Aynı zamanda bunu terside doğrudur, yani maruz kalma süresi arttıkça test edilen numunelerin korozyon direncinin arttığı söylenebilir. Araştırmacıların, korozyon testlerinden sonra numuneler üzerinde yaptıkları görsel incelemelerinde yüzeyin siyah bir film ile kaplandığı görülmektedir, oluşan bu tabakanın korozyon hızını geciktirici bir etkiye sahip olduğu açıktır [43]. Fakat literatürde bu koruyucu filmin kimyasal doğasının henüz tam anlaşılmadığı görülmektedir [45]. Bununla birlikte bu tabakanın zengin bir klorid ve hidroksit içerikli ince bir film tabakası olduğu söylenebilir [46].

2.5.5. Kuvvetlendirici/matris arasında oluşan mikro galvanik etkiler

Bir malzemenin soyluğu yüksek elektriksel direnciyle karşılaştırılabilir. Şayet kuvvetlendirici parçalar bir elektriksel yalıtkan gibi görev yaparlarsa, bu kompozitlerde galvanik korozyon tipinin oluşması beklenmeyecektir.

2.5.6. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranının ve boyutunun etkisi

Korozyon işleminde etkili olan her bir fazın rolünü belirlemeye kalktığımız zaman genellikle katodik ve anodik bölgelerin yeri oldukça önemlidir. Örneğin, genellikle çeşitli fazların potansiyellerinden bahsedilir ve bunların bölgesel korozyonun başlangıç aşamasında çok etkin olduğu bilinir. Daha genel bir örnek verecek olursak kuvvetlendirici/matris ara yüzeylerini sayabiliriz [40].

Kompozit içerisindeki kuvvetlendiricinin boyutu arttıkça üretim esnasında oluşabilecek kırılmaların ve çatlamların artacağı aşıkardır [37]. Böylece partikül boyutun artmasının korozyon direncini azaltacağı söylenebilir. Bu yüzeylerde oluşacak eksik adezyon kompozitin lokalize korozyona eğilimini arttıracaktır.

Kuvvetlendirici katıklar oluşan çukurcuk morfolojilerini de etkilemektedirler, örneğin MMNK'te oluşan çukurcukların küçük, dar, sığ ve yuvarlak olduğu oysa alaşımlarda oluşan çukurcukların ise nispeten daha büyük ve düzensiz şekillerde oldukları gözlemlenmiştir [22, 41, 44].

2.5.7. Kompozitlere uygulanan ısı işlemlerin etkisi

Alüminyum alaşımlarının faz diyagramlarında oldukça geniş bir çözünürlük bölgesi göstermeleri nedeniyle hem suni (artificial) hem de doğal (natural) yaşlandırma için uygun oldukları bu alanlarda çalışmalar için temel bilgilerindedir [42]. Yaşlandırma işleminin başlangıcında yapılan çözeltiye alma işlemi MMK'nın boşluk konsantrasyonunda bir artmaya neden olmaktadır. Buda korozyon direncinin azalmasına neden olabilir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda alaşım ve kompozitler de magnezyum, krom, manganez, alüminyum ve saf olmayan demirin oluşturduğu metallar arası bileşikler bulmuşlardır. Çukurcuk başlangıcının özellikle metal matris içindeki bu mikro parçacıklardan kaynaklandığını ileri sürmüşler ve bunu da çukurcukların kompozit içinde alaşımlardan daha çok oluşu ile açıklamışlardır. Çünkü kompozitler daha fazla sayıda zararlı metallar arası fazlara sahiptirler [41].

Isıl işlemler neticesinde oluşan, Al alaşım içerisinde çekirdeklenen ikinci faz çökeltilerinin her birinin farklı potansiyeller sergilemeleri nedeniyle kompozit içerisinde potansiyel farklılıklar oluşacak bunun sonucunda da kompozitin korozyon direnci değişecektir.

Literatürde kompozitler'e üretimden sonra uygulanan tavlama işleminin, korozyon hızını artırdığı bildirilmekte, hem tavlama hem de yaşlandırma işlemleri dikkate alındığında ise tavlama işleminde korozyon hızının daha büyük değerlerde olduğu söylenmektedir.

Yaşlanmada ise genel şekil içerisinde normal olarak, aşırı yaşlanmış numuneler daha yüksek bir korozyon davranışı gösterir [44]. MMK'ların yüksek sıcaklıklarda korozyon davranışının bilinmesi ise başlı başına önemli bir konudur. Yine bu çalışmalarda ortam sıcaklığının artması ile korozyon hızının lineer bir şekilde arttığı görülebilir. Bu etki sıcaklığın artması neticesinde difüzyon hızının artmasına bağlanabilir [48, 49].

2.5.8. AMMK üretim işlemlerinin etkileri

Kompozit üretiminde uygulanan üretim yöntemi oldukça önemlidir, burada dikkat edilmesi gereken husus, seçilen yöntemin hem büyük oranlarda metaller arası bileşiklerin hem de farklı boşluk tiplerinin oluşumuna izin vermeyecek veya bunların oluşumunu minimuma indirgeyebilecek bir yöntem olmasıdır [41].

Döküm yöntemi ile üretilen partikül kuvvetlendiricili kompozitlerin üretim aşamasında parçacıkların kırıldığı ve parçalanabilecekleri iyi bilinen bir gerçektir ve potansiyelin çukur oluşum potansiyeli üzerindeki bir değere ulaşması durumunda bu kırıklarda çukurcukların geliştiği görülmektedir [37]. Ayrıca özellikle partiküllerle üretilen kompozitlerin izotropik özellikler sergilemeleri nedeniyle üretimin son aşamasında uygulanabilecek ekstrüzyon işlemi MMK'in gözenekliliğini azaltmak, homojenliği artırmak ve safsızlıkların boyutunu azaltmak için kullanılabilir ayrıca bu işlem boşlukların tiplerinin değiştirilmesine yardımcı olabilir.

2.6. Korozyon

Korozyon malzemelerin çevresi ile girdiği kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozularak kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu tarif daha çok metal veya alaşımlarının buldukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi anlamında kullanılır.

Kimyasal korozyon metalin içinde bulunduğu ortamdaki diğer bir elementle doğrudan elektron alışverişinin söz konusu olduğu bir reaksiyondur. Metal genellikle

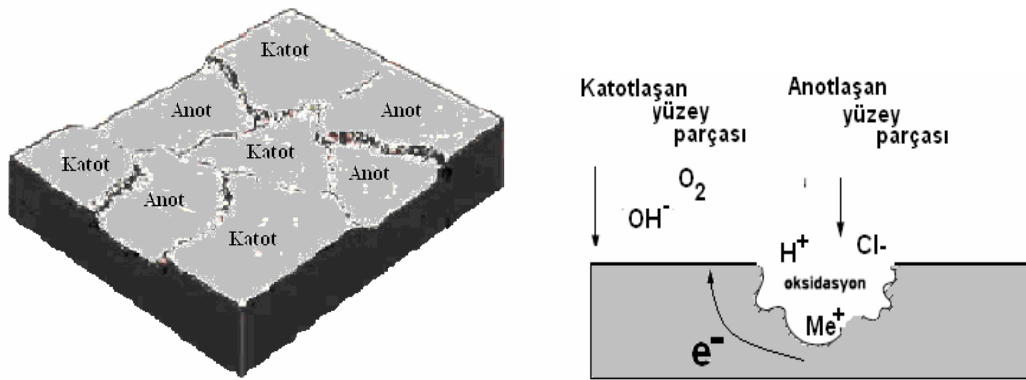
ortamdaki oksijene elektron verir ve reaksiyon sonucu metal oksit oluşur. Elektrokimyasal korozyonda konum olarak çoğunlukla farklı yerlerde oluşan iki kısmî reaksiyon vardır. Genel olarak bütün metallerde ve özellikle paslanmaz çeliklerde elektrokimyasal korozyon hasarlarına daha çok rastlanır. Elektrokimyasal korozyonun her iki kimyasal reaksiyonunda da elektrik yüklerinin karşılıklı değişimi zorunludur.

Demir, alüminyum, çinko, bakır, nikel ve bunların alaşımları nemli ve oksijenli ortamlarda termodinamikçe kararsız olduklarından korozyona uğrarlar. Bu metaller enerji harcanarak elde edildikleri için atmosfer koşullarında, kendi kararlı bileşiklerine dönme eğilimindedirler. Metalden yapılan her malzeme (soy metaller dışında) korozyondan etkilenir ve buna bağlı olarak önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur. Yeraltı boruları, depolama tankları, köprüler, çeşitli betonarme yapılar, boru ve ray sistemleri, otomotiv, uçak sanayii, mimari donanımlar, çeşitli depo, kazan ve ısıtıcılar, beyaz eşya, vb. korozyon yüzünden kısa zamanda servis dışı kalmaktadır [50].

Korozyon kayıplarının, Amerika Birleşik Devletinde bir yılda 70 -100 milyar \$'n üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde de geniş kapsamlı bir araştırma olmamasına rağmen, korozyon kayıplarının gayri safi milli hasılanın yaklaşık %5'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir [50]. Bu kayıpların da %50'sinin önlenebilir nitelik taşıdığı tahmin edilmektedir. Korozyon sonucu ortaya çıkan fakat, metal kaybı gibi açıkça görünmeyen şu kayıplar da söz konusudur [51]:

- Malzemenin delinmesi ile oluşan ürün kaybı,
- Çevreye yayılan ürünün neden olduğu kirlilik ve zararlı etkiler,
- Ürünün yanıcı olması durumunda yangın veya patlama tehlikesi, şehir suyuna karışması durumunda salgın hastalık tehlikesi,
- İşletmenin durması sırasındaki ekonomik kayıplar,
- Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi için harcanan işçilik.

Korozyon esnasında oluşan reaksiyonlar metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilmektedir [52,53]. Korozyona uğrayan bir metal üzerinde anot ve katot adı verilen ayrılmış bölgeler oluşur (Şekil 2.9). Bu bölgeler birbirinden kesin olarak ayrıldıkları gibi, bazı durumlarda bütün metal yüzeyi devamlı olarak yer değiştiren anodik ve katodik bölgelerden de oluşabilir. Anotta oksitlenme (korozyon), katot da ise redüksiyon işlemi olur (korunur).



Şekil 2.9. Metal yüzeyinde farklı bölgelerin anodik veya katodik özellikler sergilemeleri

2.6.1. Alüminyum alaşımlarının korozyon davranışı

Sulu ortama maruz kalan bir metal üç farklı şekilde davranabilir: i) korozyona uğrayabilir, ii) bağıklık özelliği gösterebilir, iii) pasifleşebilir [54]. Korozyon olayının meydana gelmesi, metalin çözündüğünü, metalin potansiyelinin bağıklık şartlarında olması ise metalin çözülümünün önlenemediği anlamına gelir. Şayet metalin potansiyeli pasivizasyon şartlarında olursa, bu durumunda da metalin çevre ile temasını direkt olarak önleyen koruyucu bir film tabaka ile kaplandığı söylenebilir.

Alüminyum alaşımlarının yüksek korozyon direnci sergilemelerinin nedeni oluşturdukları bu koruyucu oksit tabakası nedeniyledir [53-56]. Koruyucu oksit filminin termodinamik olarak kararlı olduğu şartları, Pourbaix diyagramları adı

verilen grafikler kullanılarak belirlenebilir. Alüminyum $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ gibi bir koruyucu oksit film ile pasif hale geçebilir [57, 58]. Koruyucu filmin bütünlüğünü ve adhezyonunu artıracak her faktör alüminyumun korozyon direncini artıracaktır, pasif filmi bozan her faktör ise korozyon direncini zayıflatacaktır. Korozyon çeşitli ortamlarda, değişik etkilerle ve mekanizmalarla meydana gelebilir ve böylece birbirinden ayırt edilen birçok korozyon türleri ortaya çıkar.

Atmosfere açık şartlarda oluşan koruyucu film daha çok amorf yapıda iken, su ve su buharı içerisinde ise oluşan filmin daha çok kristalin yapıda olduğu gözlenir. Oluşan tabaka ne kadar homojen ise, aynı koşullarda korozyon dayanımı da o kadar iyidir.

Oksit tabakasının tam olarak oluşmadığı ya da gözeneklerin mevcut olması halinde de, bölgesel tahribata rastlanılabilir. Klorür iyonları içeren çözeltilerde, çukurcuk korozyonu meydana gelir.

Çökeltme kabiliyetli alaşımlarda, daha çok taneler arası korozyon görülür. Tane sınırlarında yığılma yapan çökeltmeler, tane yüzeyi üzerine nazaran genellikle soy olmayan potansiyele sahiptir ve bundan dolayı, buralardan çözülme olur. Alüminyum-bakır alaşımlarındaki çökeltmeler matrise nazaran daha soy olduğu için, katı çözeltilinin tane sınırı bölgesinde bakır azalması üzerine, taneler arası korozyon meydana gelir. Isıl işlem yapılırsa, çökeltmelerin olumsuz etkisi daha az olur.

Alüminyum esaslı malzemelerde en çok görülen korozyon türleri: genel, çukurcuk (pitting), galvanik, çatlak, seçimli, taneler arası, gerilimli (stres) ve yorulmalı korozyondur.

2.7. Metal Matris Kompozitlerde Gözlenen Korozyon Çeşitleri

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen birçok korozyon çeşidi bilinmektedir. Kompozit malzemelerde görülen bazı korozyon türleri aşağıda anlatılmıştır.

2.7.1. Genel korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir. Üniform korozyon hızı, birim zamanda birim yüzey alanına düşen ağırlık kaybı olarak ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{gün}$) veya ortalama penetrasyon olarak (mpy veya $\text{mm}/\text{yıl}$) ifade edilebilir. Korozyon hızının hesaplanmasında kullanılan bağıntılar, korozyonun üniform şekilde yürüdüğü kabulüne dayandırılır. Diğer korozyon çeşitlerinde yüzeyin bazı bölgelerinde korozyon hızı çok yüksek değerlere ulaşır. Bunu sonucunda o bölgeler beklenenden çok önce korozyon nedeniyle delinir veya kırılır.

Üniform korozyon bütün yüzeye dağılmış mikro korozyon hücreleri yoluyla gerçekleşir. Her metal için verilen ortalama penetrasyon değerleri üniform korozyonun söz konusu olduğuna dayanır.

2.7.2. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir bölgesinde açılan çukurun içinde dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyonu çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir.

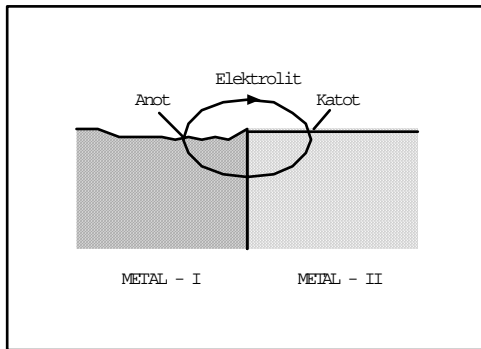
Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar. Eğer metal ve çevre koşulları uygun ise, bu anodik reaksiyon birbirini doğuran bir seri otokatalitik reaksiyonlarla hızla devam ederek o noktada bir çukur oluşmasına neden olur. Çukur belli bir derinliğe erişince, çukur ağzı korozyon ürünleri ile kapanır ve korozyon hızı artık yavaşlar.

Çukur korozyonu ancak durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tanklarda akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir. Çukur korozyonu oluşumunda metal cinsi de önemli rol oynar. Pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlar çukur korozyonuna daha duyarlıdır. Özellikle paslanmaz çeliklerde çukur korozyonuna sık rastlanır. Hatta yumuşak çelik bile çukur korozyonuna paslanmaz çeliklerden daha dayanıklıdır.

Çukur korozyonundan korunmak için öncelikle çukur korozyonuna karşı duyarlı metallerin kullanılmasından kaçınılması gerekir. Katodik koruma ve inhibitör kullanılması da çukur korozyonu için faydalıdır. Fakat inhibitör dozu yetersiz ise, küçük bir anot yüzeyinde yoğunlaştırılmış olacaktır. Bu durum hiç inhibitör kullanılmaması halinden daha tehlikeli sonuçlar doğurabilir.

2.7.3. Galvanik korozyon

İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Bu tip korozyona sık rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar.



Şekil 2.10. İki farklı metalin temasından oluşan galvanik korozyon

Galvanik korozyon için her iki metale de değen elektrolitin bulunması gerekir. Eğer metal yüzeyi kuru ise, bu durumda galvanik korozyon söz konusu olmaz. Ancak dışarıda atmosfere açık olarak duran metal yüzeylerinde genellikle galvanik

korozyona yetecek miktarda bir rutubet filmi bulunur. Deniz kenarında alüminyum-bakır veya yumuşak çelik-paslanmaz çelikten oluşan metal bağlantıları galvanik korozyona uğrar. Buna karşılık aynı metaller denizden uzak kuru kırsal atmosferde korozyona uğramaz.

Galvanik bir hücrede korozyon hızı, yürütücü bir kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farkına bağlıdır. Ancak bu fark, polarizasyon nedeniyle zamanla azalır. Polarizasyon genellikle katot bölgesinde görülür. Galvanik korozyon hızına, çevre elektrolitin iletkenliği ve katot/anot yüzey alanı oranı da etki yapar. Eğer elektrolitin iletkenliği yüksek ise, korozyon daha geniş bir alanda kendini gösterir. Böylece zararlı etkisi azalır. İletkenliğin düşük olması halinde, iki metalin temas ettiği bölgenin yakınında dar bir alanda şiddetli olarak ortaya çıkar. Katot/anot yüzey alan oranı da pratikte büyük önem taşır. Bu oranın büyük olması yani büyük bir katot yüzeyine karşı anot yüzey alanının küçük olması, anot akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Bunun tipik örneği, çelik plakaya yapılmış bakır perçin ile, bakır plaka üzerine yapılmış çelik perçinde görülür.

Fawzy ve Sedahmed (1984), alüminyumun galvanik korozyonu üzerine asitli ortamda kinetik çalışmalar yapmışlardır. Alüminyumun H_2SO_4 içerisindeki galvanik korozyonunun birinci dereceden bir hız denklemine uyduğu bulunmuştur. H_2SO_4 içerisinde bakırla birleşen alüminyumun galvanik korozyonunun difüzyon kontrollü olduğu bildirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada anot, katottan aşağıya yerleştirildiğinde, katodik oksijenin karıştırma etkisinin anodik çözülmeyi önemli miktarda arttırdığı bulunmuştur [59].

2.7.4. Çatlak korozyonu

Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Örneğin boruların izole flanş ile çelik arasında çatlak korozyonu oluşabilir. Korozyonun en etkili olduğu yer, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile, korozyonun başlaması için yeterlidir. 2-3 mm büyüklüğündeki

aralıklarda da hareketsiz ve düşük oksijenli bir bölge oluşacağından bu büyüklükteki bölgelerde de çatlak korozyonu söz konusu olabilir. Çatlak korozyonu oluşum nedeni aşağıdaki şekilde açıklanabilir: Bir cıvata veya perçin ile birbirine bağlanmış iki çelik plakanın deniz suyu içine konulduğu düşünelim. Normal olarak metal ile çözeltinin temas ettiği yüzeylerde çözelti içinde bulunan oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, belli bir hızda korozyon olayı meydana gelir. İki plakanın birbirine yapışık olduğu bölgede de başlangıçta çözelti içinde bulunan oksijen kullanılarak anodik ve katodik reaksiyonlar başlar.

2.7.5. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımında bulunan çinkonun bakırdan korozyona uğramasıdır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon adı verilir.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır + %30 çinkonun oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengine dönüşür. Alaşım gözenek bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde çinko yüzdesi ne kadar fazla ise, seçimli korozyona dayanıklılığı o kadar azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyon korozyonu için daha elverişlidir.

Dezinfikasyon korozyonu eskiden yalnızca, çinkonun çözünerek uzaklaşması alaşım içinde bulunan bakırın iskelet halinde kalması şeklinde açıklanmasıydı. Bu kabul, korozyona uğrayan alaşımın gözenekli bir yapı kazanmış olmasına tam olarak açıklık getirememiştir. Son yıllarda dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de normal olarak korozyona uğrayarak çözünür. Çinko çözeltide kalırken bakır iyonları çinkoyu çözerek katodik bir indirgenme ile yeniden metal haline döner. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı yüzeyde kalmaz, gözenekli bir yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler. Bu korozyon olayı çözelti içinde oksijen olmadan da yürüebilir.

2.7.6. Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan bir metalin herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortam içine girdiğinde bu bölgelerde taneler arası korozyon olayı kendini gösterir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması veya bulunmaması nedeniyle de oluşur. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde demir çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında toplanır.

Çeliklerde taneler arası korozyon olayını en aza indirmek için pratikte ısıtma işlemi yapılması, alaşım içine dayanıklı karbür bileşiği oluşturan elementler katılması ve paslanmaz çelik içinde bulunan karbon yüzdesinin % 0,03'ün altına düşürülmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır.

2.7.7. Kaviteleşme

Kaviteleşme, erozyonlu korozyon olayının özel bir şeklidir. Akışkan içinde bir gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basınçlı gaz metal yüzeyi üzerinde bulunan herhangi bir engel nedeniyle patlayarak o noktada yıpranmaya neden olabilir. Bu olay genellikle hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa aletlerinde ortaya çıkar.

Kaviteleşme olayı korozyonla veya erozyonla birlikte yürüyebilir. Olayın başlaması için akış yüzeyinde herhangi bir hendek veya pürüzün bulunması gerekir. Gaz kabarcıkları bu noktada patlar ve metali oyar. Oluşan oyukta meydana gelen

türbilans yeni kabarcıkların oluşması için uygun bir ortam oluşturur. Böylece kavitasyon olayı aynı noktada tekrarlanarak metal yüzeyindeki oyuk gittikçe büyür.

2.7.8. Aşınmalı korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Bu korozyon ancak belli koşullarda gerçekleşir. Bu konuda iki değişik teori vardır:

1. İki metal yüzeyi birbiri ile mekanik olarak sürtünme yaptığında çok küçük metal parçalar yüzeyden kopar. Kopan bu metal tozları kolayca oksitlenerek korozyona uğrar.

2. Metal yüzeyi oksijen ile temas ettiğinde ince bir oksit filmi ile kaplanır. Sürtünme sonucu metal yüzeyindeki bu oksit filmi kazınarak uzaklaştırılır. Oksit filmi uzaklaştırılmış olduğundan son halde metal yüzeyi parlaktır.

Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Bu örneklerden de görüldüğü gibi aşınmalı korozyonun oluşması için suyun bulunmasına gerek yoktur. Galvaniz malzemenin taşınması sırasında aşınmalı korozyon olayı önemli sorun yaratır.

2.7.9. Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme-boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonunda birlikte etkisi metalin daha kısa sürede çatlamasına neden olur.

Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir. Bu

olay korozyonu destekleyen etkenlere iyi bir örnek oluşturur. Yorulmalı korozyon, bir korozif ortamda çekme veya basınç gerilmelerinin periyodik olarak değişmesi sonucu ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak malzemenin çekme gerilmesi özelliğinde zayıflama olur.

2.8. Alüminyum ve Alaşımlarında Çukur Oluşum Mekanizması

Alüminyum ile birlikte çelikte de görülür. En zararlı korozyon şeklidir. Yüzeyin pasifleşmesi aynı zamanda çukur korozyonuna uğrama riskini de artırır [60]. Bu yüzden pasifleşmiş yüzeylerin en büyük dezavantajı otokatalitik özelliği nedeniyle kolayca çukurlaşmaya uygun hale gelmesidir. Bir metalin çukur korozyonuna uğrayabilmesi için potansiyelinin kritik çukur oluşturma potansiyelinin üstünde olması gerekir. Ortamdaki agresif iyon (Cl^-)'dan oldukça etkilenen kritik çukur oluşturma potansiyeli ($E_{KÇP}$) Cl^- konsantrasyonunun artmasıyla küçülür ve korozyon daha kolay olur. Çukur oluşumu şöyle başlar: Cl^- metal yüzeyinde aktif yerlere difüzenir. Bu aktif bölgeler, S^{2-} anyonunun bulunduğu yerle, örgü boşlukları, bozuklukları olan yerler olup, bu bölgelerde oksit filmi kalınlığı azalır ve kritik çukur oluşum potansiyeline ulaşılmışsa filmin inceldiği bölgelerde elektrik alan kuvveti büyük olur. Cl^- filme nüfuz ederek ve metalin oksit klorürlerini oluşturarak metalin yapısını bozar. Önce küçük bir çukurcuk oluşur. Daha sonra çukur derinleşir. Derinleşmeyi sağlayan şartlar engellenirse metal delinmez [60].

Ekonomik olması bakımından alüminyum tekrar tekrar kullanımı tercih edilmektedir. Özellikle erime noktasının düşük olması bir avantajdır. Boksitten alüminyum eldesinden hurdadan alüminyum eldesi %6 daha az enerji ile gerçekleşir. Teknikteki pek çok işletmede hurda eritilerek tekrar tekrar kullanılabilir. Bu işlem sırasında alüminyum demir, silisyum vb. pek çok eser safsızlıkla kirlenir. Bu elementler pek çok metaller arası bileşikler oluştururlar ve matris içinde ikinci fazı meydana getirirler. İkinci fazın yüzeyde bulunması alüminyumu korozyondan koruyan engel filminin ince olmasına veya hiç olmamasına neden olur. Zayıf oksit filmi klorürlü ortamda lokal etkilerden daha fazla zarar görür [61].

Alüminyum korozyonunun mekanizması için aşağıdaki basamaklar önerilmiştir:

1. Yüzey oksitlerinin bozulması süresinde, hidrojen oluşur ve ortam bazikleşir.
2. Çözeltideki oksijen harcanarak film tamir olur [62].

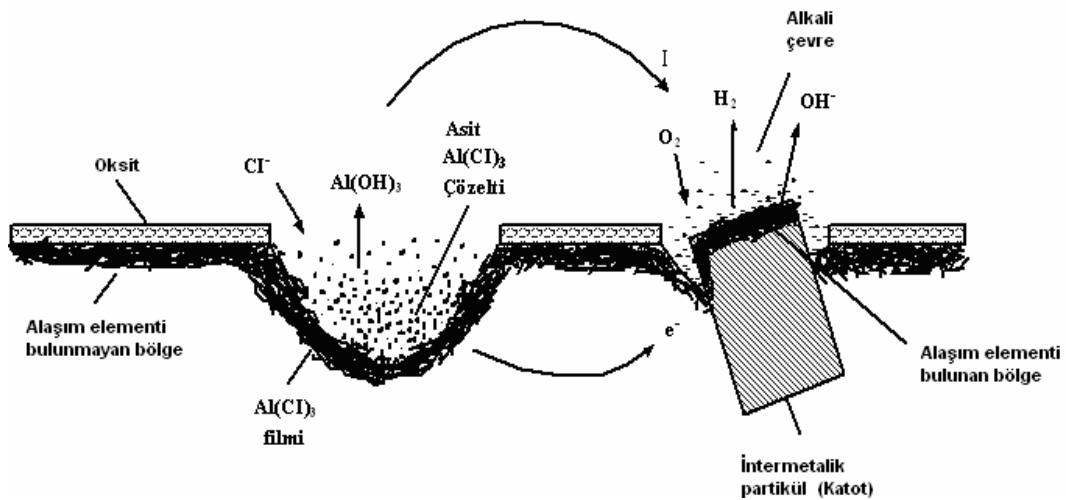
İnhibitörle yapılan pek çok deneyden şu sonuçlar çıkarılmıştır:

1. Sadece tamponlama çözeltinin her yerinde etkili olamaz.
2. Alüminyum üzerindeki koruyucu filmin inhibitöre ait iyonları aralıklarda ve çatlaklarda önemlidir [63].

Alüminyum saf olarak elde edilemez. Az da olsa Cu, Fe gibi safsızlıklar vardır. Bunlar metaller arası bileşiklerden Al_3Fe oluşturabilir. Bu da yüzeye yakın yerlerde katot vazifesi görür. Havadaki O_2 katot yerlerinde OH^- a indirgenir [60].

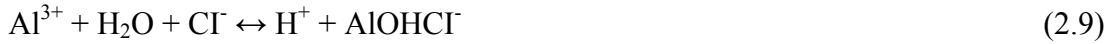


Herhangi bir nedenle oksit filmi incelirse Cl^- difüzyon hızı büyük olduğundan adsorbe olur ve çukur büyüdükçe su ile hidratize katyonları oluşturur.



Şekil 2.11. Alüminyum alaşımlarında çukur oluşum mekanizması [60].

Alüminyum yüzeyindeki çukurcuk korozyonunun mekanizması Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



Oluşan çukurların içindeki çözelti ortam çözeltisinden daha yoğundur. Bu yüzden çukurların büyümesi aşağı doğru olur. Anodik reaksiyonun artması ile lokal pil oluşumu artar. Çukur oluşumunu hızlandıran koşullar; çukur oluşturan lokal pilin meydana getirdiği akımla Cl^- iyonlarının çukura taşınması hızlanır. Çukurda Cl^- artar. Çözünme sonunda meydana gelen metal iyonlarının hidroliz olması nedeniyle çözelti pH’sı düşer ve pasifleşme potansiyeli yükselir. Çukur içindeki çözelti derişik olduğundan iletkenliğin yüksek olması hızı artırır. Pasifleşmede rol alan O_2 konsantrasyonunun çukur içinde çok küçük olması, konsantrasyon pili olması bakımından anodik reaksiyonu artırır. Çukur ağzında hidrat kabuğu çukur çözeltisinin seyrelmesine engel olur. Çukur çevresindeki pasifleştirici koşullar çukurun ilerlemesine yardımcı olur.

Bu koşullar; çukurun oluşturduğu pildeki katodik akım çukur çevresinin katodik korunmasını sağlar. Katot reaksiyonu ile oluşan OH^- katot bölgesinin pasifleşmesini kolaylaştırır. Katot bölgesinde Cu gibi daha soy metallerin çökmesi çukur dışı potansiyel farkını artırdığından korozyon hızı artar [60].

Doulami ve ark. (2004), bazı trifenilmetan türevi bileşiklerinin alüminyumun korozyonuna etkisini incelemişlerdir [64]. Alüminyumun uygulanan polarizasyonda (10 ve 40 Volt) nötr borat banyosundaki anodik çözülmesi 0,025 mM yoğunlukta sülfoniktrifenilmetan türevi LG’nin varlığından etkilenmiştir. Banyoya klor iyonları eklendiğinde düşük agresif şartlarda böyle bir durum söz konusu olmamıştır. 0,025 mM yoğunluktaki bazik trifenilmetan türevi BG’nin sülfat tuzu, gene 0,025 mM

yoğunluktaki klor iyonlarının agresif etkinliği üzerinde 0,150 mM yoğunluğa kadar ve 2 ve 10 voltluk voltaj altında küçük bir önleyici etkisi olduğu görülmüştür. 0,075 mM gibi 0,025'den yüksek yoğunluklarında ya da klor iyonlarının bulunmadığı koşullarda, BG 40 voltteki anodik çözülme hızını arttırmıştır. Bu çalışmanın sonucunda AZ, BG ve LG katkılarının etkileri göz önüne alındığında trifenilmetan moleküllerinde sülfonik grupların var olmalarının ve var oldukları durumda yerlerinin bu bileşiklerin moleküllerinin eş düzlemliliğe yaklaşma ölçüsüne ve elektronik konfigürasyonlarına etki ettikleri söylenmektedir. Bu yüzden bunların emilimi, elektrot üzerindeki yönelimleri ve korozyon ürünleri ile etkileşim düzeylerinin büyük ölçüde etkilendikleri gözlenmiştir. Bu da korozyonu arttırmış ya da engellemiştir [64].

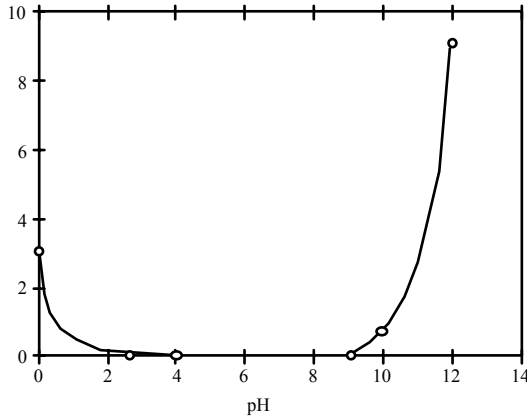
2.8.1. Alüminyum oksitleri ve anodik oksit filmi yapısı

Alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası metali korozyona dirençli yapar. Yeni kesilmiş alüminyum havada bırakılırsa hızla oksitlenir ve alümina denilen metalin daha fazla oksitlenmesini engelleyen bir filmle kaplanır. Yeni parlatılmış bir yüzeyde bu kalınlık 20-30⁰Å kadardır. Alüminyum oksit birçok bileşiğe göre kimyaca inaktiftir. Bu özellik alüminyuma çok iyi bir korozyon direnci kazandırır. Sulu ortamda bekletilen alüminyum yüzeyindeki bu film hidratize olarak kalınlığı birkaç yüz angstroma kadar yükselebilir [65, 66].

Alüminyum korozyonundaki en önemli faktörlerden birisi oksit filminin amfoterik yapısıdır. Asidik ve alkali ortamlarda kararlı olan film nötral ortamlarda kararlı hale gelerek pasif davranışa daha uygun hale gelir.

Alüminyum üzerindeki oksit filmi pH= 4–9 aralığında iken oldukça kararlıdır (Şekil 2.12). Ancak zamanla film üzerinde gelişen lokalize anot ve katot bölgelerine bitişik durgun sıvı filminin pH'sındaki değişimlerle (katodik bölgeler alkali, anodik bölgeler asidik hale gelirler) filmin bu bölgelerdeki lokalize çözünmesi nötral ortamlarda da oluşabilir. Bununla beraber filmin çözünürlüğü sadece pH'ya bağlı olmayıp, bazı anyon ve katyonların varlığının filmin direncini kırdığı ve filmin kendi

kendini tamir edemediği koşullarda yerel korozyona sebep olduğu bilinmektedir. Örneğin nötrale yakın bazik ortamlarda alüminyum hızla reaksiyon verdiği halde, pH 1 civarındaki nitrik asit ve pH = 13 amonyum hidroksit ortamında bile oldukça dirençli olan bir oksit filmine sahiptir [60].



Şekil 2.12. Oksit filminin çözünürlüğüne pH'nın etkisi [67].

Tabii oksit filminin kalınlığı, amorf yapısı, bileşimi, alaşımlaştırıcılar ve metalin morfolojik yapısı, oksit filminin karakterini ve dolayısı ile korozyon tabiatını etkilediği için, öncelikle bunların bilinmesi yararlıdır.

2.9. Elektrokimyasal korozyon teorisi

Korozyon olayı, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon, bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metal yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon olayı gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir. Anotta metal elektron vererek iyon halinde çözeltilmeye geçer [68].

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletim yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisi ile yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [69].

Korozyon olaylarında katotta metalin redüksiyonu yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit redüksiyon reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonu elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içinde çözülmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde yürüten korozyon olaylarında başlıca aşağıdaki iki reaksiyon söz konusu olur:

a) Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu redüksiyonu ile gerçekleşir.



b) Nötral ve çözülmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu su içinde çözülmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksit iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür.



Doğal sular içinde pH genellikle 7'den yüksektir. Bu nedenle doğal sular içindeki korozyon olayı (b)'de olduğu gibi katotta oksijen redüksiyonu ile birlikte yürür. Bu nedenle nötral çözeltiler içinde korozyon olayının yürüyebilmesi için elektrolit içinde mutlaka çözülmüş oksijenin bulunması gerekir. Metal yüzeyinin her bölgesi aynı derecede oksijen almayabilir. Daha fazla oksijen alabilen bölgeler katot, az oksijen alan bölgeler de anot olur. Böylece bu iki bölge arasında konsantrasyon piline benzer şekilde bir korozyon hücresi oluşur. Bu korozyon hücresinin anot olan bölgelerinde

metal iyon haline geçerek korozyona uğrar. Katot bölgelerinde yalnızca redüksiyon reaksiyonları meydana geleceğinden korozyon söz konusu olmaz [68].



2.9.1. Korozyon hücreleri

Yukarıda açıklandığı üzere korozyon olayları korozyon hücresinin anot ve katodunda oksitlenme ve redüklenme reaksiyonlarıyla yürür. Örneğin demirin korozyonu sonucu aşağıdaki reaksiyonlar ile pas oluşur.

Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:



Toplam reaksiyon:



Bu reaksiyonlardan görüldüğü üzere, nötral bir ortamda korozyon olayının yürümesi için mutlaka hem oksijene, hem de oksijene ihtiyaç vardır.

2.9.2. Termodinamik korozyon

Bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenebilir. Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest entalpi değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. O halde belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği belirlenebilir.

Bunu bir örnek ile açıklayalım. Örneğin demirin, pH = 4 olan (oksijensiz) bir sulu çözelti içinde korozyona uğrayıp uğramayacağını inceleyelim.

Anot reaksiyonu ile demir atomu iki değerli demir iyonu haline geçer.



Pratik olarak korozyonun gerçekleşmesi halinde en az $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-6}$ mol/l demir iyonunun çözeltiye geçmiş olduğu kabul edilebilir. Buna göre nernst denklemi kullanılarak anot potansiyeli hesaplanabilir.

$$E_{\text{anot}} = 0,44 - 0,059/2 \log 10^{-6} = 0,62 \text{ Volt} \quad (2.18)$$

Buradan anot reaksiyonunun serbest enerji değişimi bulunabilir.

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 \times 0,62 = -119,7 \text{ kJ/mol} \quad (2.19)$$

Oksijensiz ortamda katot reaksiyonu hidrojen çıkışı şeklinde yürür.



Katot potansiyeli ve katodik reaksiyonunun serbest entalpi değişimi şöyledir.

$$E = 0 - 0,059 / 2 \log 1 / (10^{-4})^2 = -0,236 \text{ Volt} \quad (2.21)$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 (-0,236) = 45,5 \text{ kJ/mol} \quad (2.22)$$

Toplam korozyon reaksiyonu anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşur. Bu reaksiyonun serbest enerji değişimi hesaplanırsa,

$$\Delta G_{\text{korozyon}} = \Delta G_{\text{anot}} + \Delta G_{\text{katot}} \quad (2.23)$$

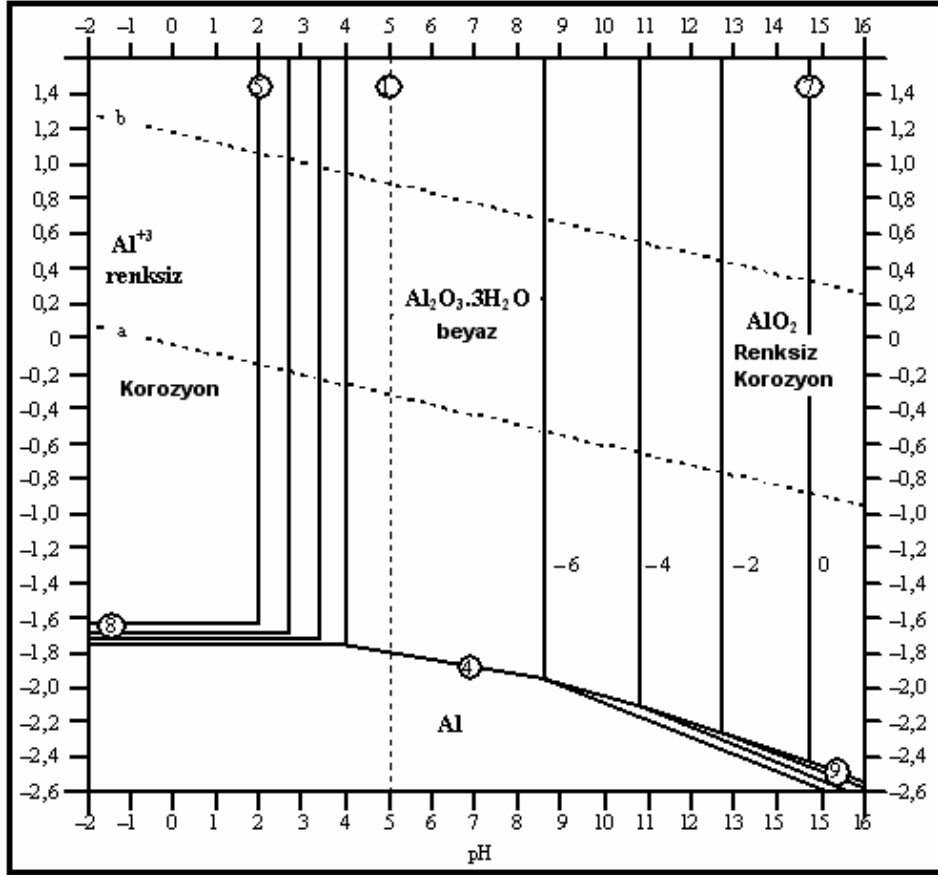
$$\Delta G_{\text{korozyon}} = -119,7 + 45,5 = -74,2 \text{ kJ/mol} \quad (2.24)$$

bulunur. Bu sonuç, $\Delta G < 0$ olduğu için demirin $\text{pH} = 4$ olan oksijensiz bir sulu çözelti içinde korozyona uğrayabileceğini göstermektedir. Ancak termodinamik olarak korozyon hızı hakkında bir fikir edinebilmek mümkün değildir. Korozyon hızı ancak reaksiyon kinetiği incelenerek anlaşılabilir. Örneğin pasifleşme nedeniyle korozyon hızı pratikte önemsiz sayılacak kadar küçük olabilir. Bu durumda korozyon pratik olarak bir tehlike yaratmayabilir. Korozyon reaksiyonunun serbest entalpi (ΔH) değişiminin pozitif olması halinde (ΔG) korozyon olayının meydana gelmeyeceği kesin olarak söylenebilir [68].

2.9.3. Alüminyumun Potansiyel – pH(Pourbaix) diyagramı

Yukarıda açıklanmış olan termodinamik yöntemlerle bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu (E-pH) diyagramları Pourbaix diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her bir bileşenin karalı olduğu bölgeler yöntemlerle belirlenerek hazırlanır.

Pourbaix diyagramları, söz konusu metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlemlenmeyebilir. Bu bölgelerde metalin termodinamik olarak stabil olmadığı bilinir, ancak korozyona uğrayıp uğramayacağı kesin olarak söylenemez. Korozyon olayı çok yavaş olabilir veya korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu ise, korozyon olayının gerçekleşmesi mümkün olamaz.



Şekil 2.13. Alüminyumun pourbaix diyagramı [69].

Alüminyum-su sistemi için Pourbaix tarafından verilen potansiyel-pH diyagramı Şekil 2.13'de gösterilmiştir (Verilen diyagram üzerinde daire içindeki sayılar iki bölge arasındaki gengeleri göstermektedir). Diğer sayılar ise (0-2-4-6) derişimlerin logaritmalarıdır. Alüminyum-su sistemi için Pourbaix şu dengeleri vermiştir.

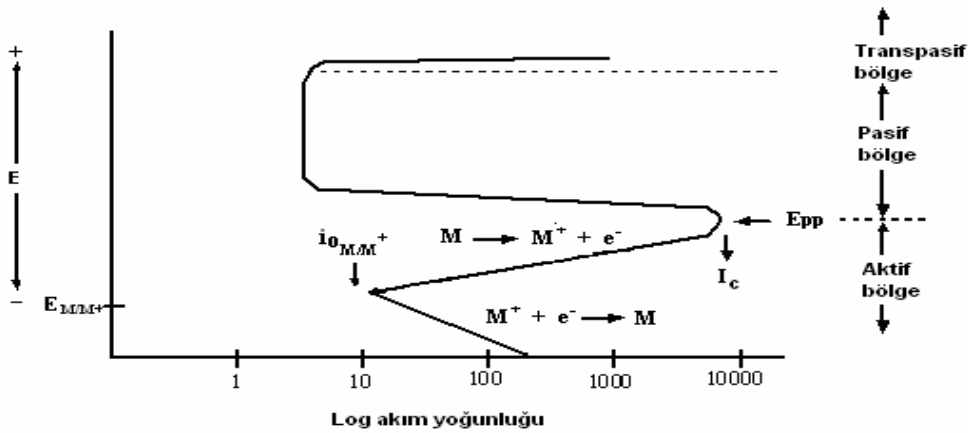




Yukarıdaki dengelerde, alüminyumun yaptığı bir değerlikli bileşikler ve katodik polarizasyon esnasında oluşabilecek (Hidrojen bölgesinde) çeşitli Hidrürler göz önüne alınmamıştır. Halbu ki oldukça önemli büyük aşırı gerilim isteyen hidrojen çıkışı düşünülürken hidrürlerinde oluşabileceği göz önüne alınmalıdır [60].

2.9.4. Pasifleşme

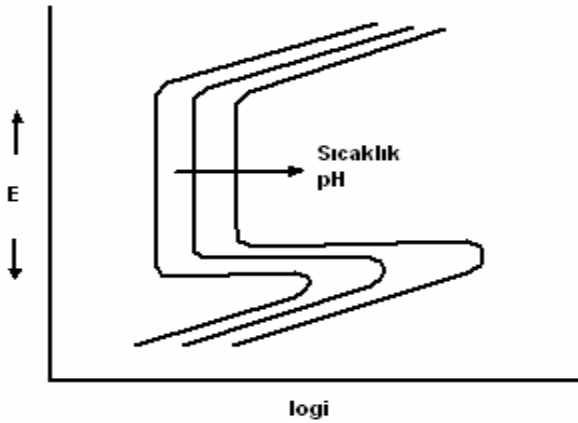
Pasifleşme özelliği olan bir metal anodik olarak polarize edilirse, Şekil 2.14' de görülen biçimde polarizasyon eğrileri elde edilir.



Şekil 2.14. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi

Şekil 2.14' de, havası giderilmiş bir asit çözeltisi içinde tipik bir polarizasyon eğrisi şematik olarak verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıçta potansiyel artırıldıkça korozyon hızı da artar. Bu bölge aktif bölge olarak tanımlanır. Metalin pasifleşme potansiyeli olan (E_{pp}) değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer ve korozyon hızı (i_{pas}) değerini alır. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya

devam edilirse, korozyon hızının değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder. Metal korozyon hızının sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Pasif bölgenin büyüklüğü metalin cinsine ve içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir. Asitlik ve sıcaklık arttıkça pasif bölge gittikçe daralır (Şekil 2.15). Buna karşılık pasif bölgenin korozyon hızında (i_{pas}) artış olur [68].



Şekil 2.15. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi

2.9.5. Metallerin yüzeyindeki film yapıları

Sürekli olmayan filmler

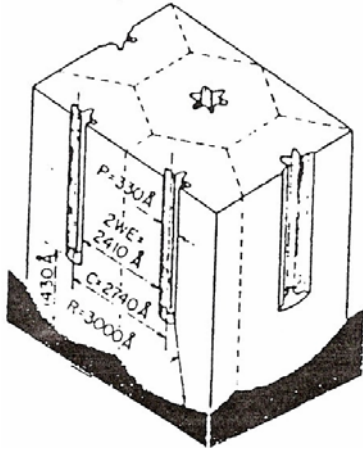
Bu filmlerde çeşitli gözenekler ve kusurlar bulunur. Anodik potansiyel uygulandığında, metalin denge potansiyeli yakınında büyürler. Bunlar genellikle kristalize haldedir ($AgCl$, $PbCl_2$, $AlCl_3$) . iyon haline geçen metal ile elektrolit içinde bulunan iyonlar birlikte çökerler. Bu tip filmlerin çoğu yarı iletkenidir. (Me/Me^+ dengesi, film sürekli olmadığı için çabuk kurulur.) (Sürekli filmlerde Me/MeO denge potansiyeli; Me/Me^+ potansiyelinden daha büyüktür.

Sürekli Filmler

Bunlar ya elektronik iletken veya yalıtıcıdır. Nikel, krom, paslanmaz çelik üzerindeki pasif filmler genellikle yarı iletkenlerdir ve kalınlaştırılmazlar. Alüminyum, tantal, niobyum gibi metaller üzerindeki pasif filmler sürekli dir. Kalınlıkları yaklaşık 50Å olan bu filmler genellikle amorf oksitlerdir. Film büyümesi yüksek olan şiddetinde ve iyonik iletkenlikle olur. Bu filmleri 1μ kalınlaştırabilmek için çok yüksek voltajda anot gerilimi gerekir.

Çift Filmler

Sürekli filmler, sürekli olmayan filme dönüşürse, iki katlı yani çift film yapısı gösterir. Buna tipik örnek incelemiş olduğumuz alüminyum üzerinde anodik olarak oluşturulan gözenekli filmdir. Alüminyum yüzeyinde anodik olarak oluşturulan filmler kullanılan elektrolitin türüne göre, engel filmi ve gözenekli film olmak üzere iki tiptir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Geometrik gözenek yapısının şematik görünüşü [42].

Engel filmi borik asit, amonyum tartarat, çok seyreltik sülfürik asit ve diğer çok seyreltik oksiasitler gibi çözücü etkisi olmayan elektrolitler içinde oluşur. Oluşan oksit sıkı yapılı bir yalıtıcıdır. Dielektrik sabiti 8-10 arasındadır. Bu değer, diğer maddelerin dielektrik sabitleri ile karşılaştırıldığında fazla yüksek değerdir. Film

kalınlığı, dar sınırlar arasında denetlenebilir ve dayanıklı bir elektrostatik kondansatör elde edilebilir. Elektrolit kondansatörlerin temeli engel filmine dayanır.

Engel filmi içindeki iyonik iletkenlik, katyonlar, oksijen iyonları, hidrojen iyonları ve diğer iyonlar(katışkılar, alaşım bileşenleri) aracılığı ile olur. Engel filminin büyümesi sırasında yük değişimi ve aynı zamanda metal-oksit ve oksit-elektrolit ara yüzeyinde kimyasal tepkime ile sonuçlanan kütle taşınması olayları yürür. Metal çözünür ve oksit filmi kalınlaşır.

Engel filminin metal-oksit ara yüzeyinde mi, yoksa oksit-elektrolit ara yüzeyinde mi yürüdüğü tartışmasında katyon taşınmasının ağırlık kazandığı ve daha çok, oksit-elektrolit ara yüzeyinde büyüdüğü savunulmakta ise de, metal-oksit ara yüzeyinde büyüdüğünü gösterenler de vardır [60].

2.9.6. Alüminyum oksit filminin kimyasal bileşimi

Alüminyum havada oluşan yüzey filminin başlıca amorf alüminyum oksit (Al_2O_3) olduğu bilinmektedir. Bu oksitin sıcaklığa ve ortam nemine göre farklı sayıda nem içerdiği ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) kaydedilmiştir [60].

Alüminyum nemli atmosferde veya sulu ortamla temas ederse, oksit filmi (su ortamında daha hızlı olmak üzere) kalınlaşır. Her iki durumda da büyüme hızı sıcaklıkla artar. Alüminyumun belirli bazı kimyasallar içerisinde çözünmesi kendisine has özellikler gösterir. Korozyonla oluşan oksit, metal-ortam ara fazında belli bir mesafede oluşur ve koruyucu özellik göstermez, ayrıca hidrasyonla değişebilir.

Korozyon sonucunda oluşan oksit ile yüzey filmi arasındaki başlıca fark, yüzey filmindeki oksitin, yüzeyi sıkıca kavrayarak örtücü ve koruyucu özellik göstermesine rağmen, korozyon ürünü oksit ve hidroksitlerin metal ile çevresi arasında belirli bir mesafede ve örtücü olmayan yapıda yerleşmesidir. Yukarıda belirtilen bu iki yapının korozyon açısından birbirine zıt etkisi vardır. Yüzeyi saran korozyon ürünü yapışık

oksit ise korozyonu engellediği halde(bariyer filmi), yüzeye belli bir mesafede oluşan por ve kanalları fazla olan oksit tabakası, çukur korozyonunu arttırıp, korozyonu en zararlı hale getirmektedir. Yüzeyde oluşan alüminyum oksit filminin kristal yapısı da korozyon tabiatını açıklamaktadır. Alüminyum oksitin sekiz çeşit kristal türü vardır. Bunlar;

Gibstit (α -Al₂O₃.3H₂O veya hidrogilit), Bayerit (β -Al₂O₃.3H₂O), Bohemit(α -Al₂O₃.H₂O veya AlOOH), Diaspore(β -Al₂O₃.H₂O), Gama alümina(γ -Al₂O₃), Corundum (α -Al₂O₃) ve karma oksitlerdir.

Alüminyum yüzeyinde yukarıda bahsedilen oksit türlerinden yalnızca bayerit (çoğunlukla 80°C' in altında ve özellikle uzun sürede oluşan çukur ağızlarında) ve bohemite (çoğunlukla 80°C'in üzerindeki sıcaklıklarda) rastlanır [60].

2.9.7. Alüminyum oksit filminin fiziksel özellikleri

Alüminyum havada veya anot olarak bağladığında yüzeyinde bir çift katlı film oluşur. Bu çift katlı film metal yüzeyine bitişik gözenek olmayan bir engel filmi ve daha geçirgen hacimli bir dış filmden oluşmuştur. Engel filmi maksimum kalınlığa çabucak ulaşır. Havada oksitlenme sadece sıcaklığa bağlı iken, anotlama işleminde uygulanan potansiyele ve elektrolite de bağlıdır. Sınır engel kalınlığı kuru ve nemli havada aynıdır. Engel filminin kalınlığının sadece sıcaklığa bağlı olduğu, kuru ve nemli havanın etkili olmadığı bulunmuştur.

Kuru havada oluşan filminin büyük kısmını engel filmi oluştururken, sulu ortamda hacimli film daha kalın büyür. Örneğin; 300° C suda çok kısa bir süre aralığında hacimli film 75A° kalınlığa ulaşabildiği halde, engel filmi sadece 35A° kalınlığa ulaşabilir. Oksidasyon hızını kuru havada engel filmi kontrol ederken, su içinde hacimli filmin büyüme hızı korozyonu kontrol eder. Farklı korozyon ortamlarındaki korozyon hızının farklı olmasının nedeni hacimli filmin çözünürlüğünün farklı olmasıdır [60].

2.9.8. Polarizasyon eğrileri

Eğer bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözelti içine daldırılırsa oksidasyon reaksiyonu ile ters yöndeki metal iyonlarının redüksiyon reaksiyonu bir denge haline gelir.



Denge halinde her iki yöne doğru olan elektron değişimi hızı birbirine eşittir. Bu durumda oksidasyon ve redüksiyon akım yoğunlukları da eşittir.

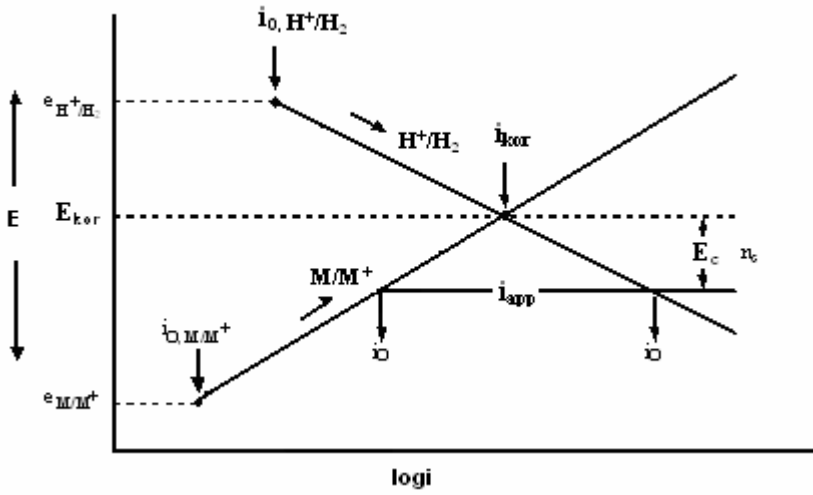
$$i_a = i_c = i_0 \quad (2.32)$$

(i_0) akım yoğunluğuna denge akım yoğunluğu adı verilir. Denge halinde ölçülen E_0 potansiyeline de denge potansiyeli denir.

Eğer elektroda bir (i) dış akımı uygulanacak olursa bu durumda $i_a = i_c$ eşitliği bozulur. Devreden geçen net akım bu iki arasındaki farka eşit olur. Bu durumda elektrot potansiyeli de, hiç akım geçmediği (E_0) değerinden farklı bir (E_i) değerini alır. Akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime polarizasyon denir ve (η) ile ifade edilir.

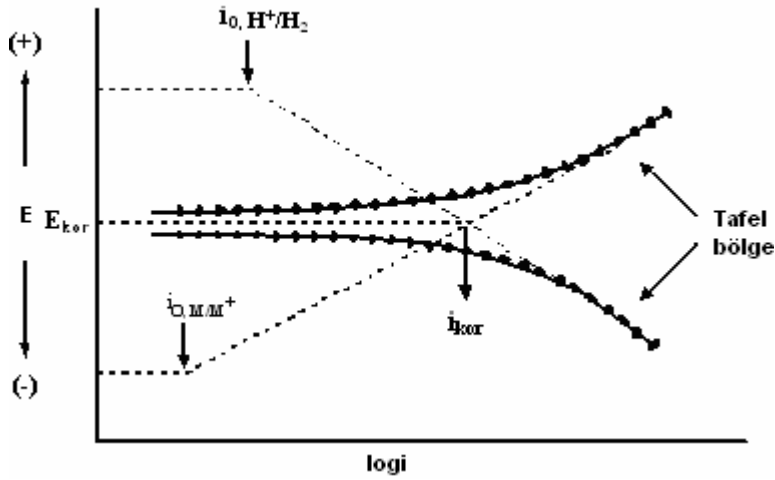
$$\eta = E_i - E_0 \quad (2.33)$$

Korozyona uğrayan bir elektrotta metalin anodik reaksiyonu ile katot reaksiyonu, örneğin hidrojen iyonu indirgenme reaksiyonu (veya oksijen indirgenme reaksiyonu) bir dengeye kadar oluşur. Böylece elektrot yüzeyinde biri anodik diğeri katodik iki farklı reaksiyonun dengesi ile oluşan bir karma potansiyel, yani korozyon potansiyeli gözlenir. Böyle korozyona uğrayan ve denge halinde buluna bir elektroda dıştan bir akım uygulanması halinde elektrot potansiyelinde meydana gelen değişimler Şekil 2.13'de şematik olarak görülmektedir [68].



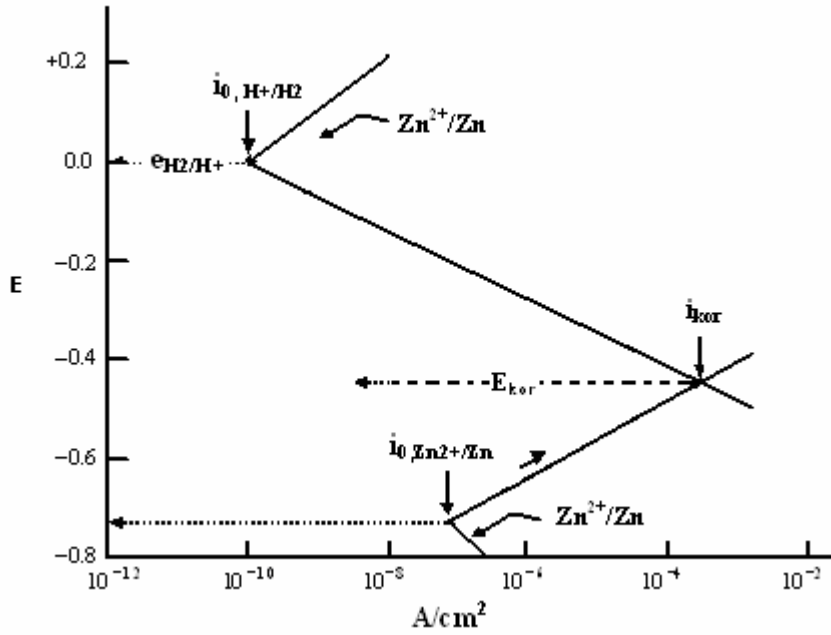
Şekil 2.17. Bir elektroda dış akım uygulanması halinde anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşması

Denge halinde bulunan bir elektroda anodik yönde akım uygulandığında anot potansiyeli pozitif yönde artış gösterir. Katodik yönde akım uygulanması halinde elektrot potansiyeli pozitif yöne doğru kayar. Uygulanan dış akım yoğunluğunun logaritması ile potansiyel değişimleri (polarizasyonlar) grafiğe alınırsa, Şekil 2.13'de verilen eğriler elde edilir. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi, (E-logI) polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 2.18. Anodik ve katodik polarizasyon (E-logi) eğrileri

Yukarıda açıklandığı üzere, korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor} : korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir. Örneğin çinkonun asidik ortamdaki korozyonunda çinko elektrodun anodik reaksiyonu ile, hidrojen elektrodun katodik reaksiyonu birlikte yürür. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi, bu iki polarizasyon eğrisinin kesim noktasında bir korozyon potansiyeli oluşur. Çinkonun açık devre potansiyeli -0,76 Volt ve hidrojen elektrodun denge potansiyeli 0 Volt olduğu halde, asidik ortamda korozyon potansiyeli -0,45 Volt'tur [68].



Şekil 2.19. Bir korozyon hücresinde karma potansiyelin oluşması

2.9.9. Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan bir dış akım yoğunluğu ile elektrotlarda meydana gelen (η) aşırı gerilimi arasında teorik olarak aşağıdaki şekilde bir bağıntı vardır.

$$i = i_0 [\exp (1-\beta) F\eta / RT - \exp (-\beta F\eta) / RT] \quad (2.34)$$

Bu bağıntı aşırı gerilimin çok küçük ve çok büyük değerleri için bazı kabuller yapılarak basitleştirilebilir.

Eğer elektrotlardaki aşırı gerilim $\eta > 50$ mV ise, bu durumda yukarıda verilen denklemin ikinci terimi, birincinin yanında çok küçük kalacağından ihmal edilebilir.

$$\eta > +50 \text{ mV ise,} \quad (2.35)$$

$$i = i_0 \exp (1-\beta) F\eta / RT \quad (2.36)$$

veya

$$\eta > -50 \text{ mV ise, } i = i_0 \exp (-\beta\eta F/RT) \quad (2.37)$$

elde edilir. Bu denklemin her iki yanının logaritması alınarak,

$$\text{Ln } i = \text{Ln } i_0 + (1-\beta)F\eta / RT \quad (2.38)$$

ve (η) aşırı gerilim değeri,

$$\eta = [-RT \text{Ln } i_0 / (1-\beta)F] + [RT \text{Ln } i / (1-\beta)F] \quad (2.39)$$

elde edilir. Bu denklemde yalnız (η) ve (i) değişkendir. Sabit değerler (a) ve (b) ile gösterilirse denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\eta = a + b \text{Ln } i \quad (2.40)$$

Bu denklem Tafel denklemi olarak bilinir. Buna göre, yüksek aşırı gerilim değerlerinde, uygulanan dış akımın logaritması ile aşırı gerilim arasında lineer bir bağıntı vardır.

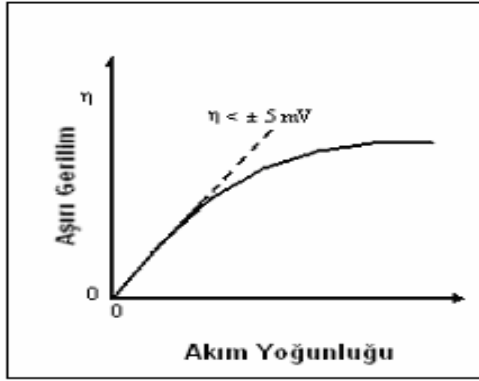
Aşırı gerilimin $\eta < 5 \text{ mV}$ olması halinde, akım yoğunluğu ile aşırı gerilim arasında yazılmış olan genel denklemde bulunan üstel terimler Mc Laurin serisine göre açılıp yalnız ilk iki terimi alınarak, (η) çok küçük olduğundan diğer terimler ihmal edilebilir.

$$i = i_0 F\eta / RT \quad (2.41)$$

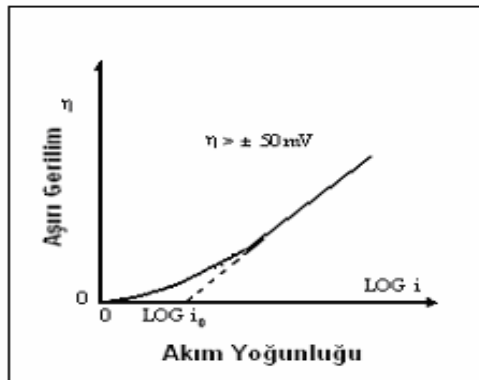
ve (η) aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasında,

$$\eta = RTi / i_0F \quad (2.42)$$

bağıntısı elde edilir. Bu durumda da aşırı gerilimin akım yoğunluğuna göre lineer olarak değiştiği görülür (Şekil 2.20, Şekil 2.21).



Şekil 2.20. Küçük aşırı gerilimler



Şekil 2.21. Büyük aşırı gerilimler

Başlangıçta uygulanan dış akım yoğunluğu çok küçük iken, aşırı gerilim değerleri de çok küçüktür. Bu bölgede (korozyon potansiyeli civarında) akım yoğunluğu (i) ile aşırı geriliminin (η) lineer olarak değiştiği görülür. Uygulana dış akım belli bir değere eriştikten sonra, polarizasyon eğrisinde belirgin bir kırılma olur ve bu noktadan sonra aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritması lineer bir değişim gösterir. Bu bölge Tafel Bölgesi olarak bilinir. Tafel bölgesinin başlamış olduğu noktanın potansiyeli ve Tafel doğrusunun eğimi korozyon açısından büyük önem taşır.

Tafel bölgesinin deneysel olarak belirlenmesinde pratikte bazı zorluklarla karşılaşılır. Bazı ortamlarda uzun bir Tafel bölgesi elde edilemez. Uygulanan dış akım yaklaşık 10 kat artırıldığında Tafel doğrusu artık lineer halden sapabilir. Çok yüksek akım yoğunluklarında konsantrasyon polarizasyonu da etkili olmaya başlar. Bu bölgede ölçülen aşırı gerilim değerleri gerçek değerden daha büyük bulunur. Elektrolit direnci azaltılarak ve çözelti karıştırılarak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi azaltılabilir. Böylece daha uzun bir Tafel bölgesi elde edebilmek mümkün olur [68].

Moon ve arkadaşları, katodik polarizasyonun saf alüminyumun sulu çözeltilerdeki korozyonuna etkisini incelemiştir. Katodik polarizasyonun saf alüminyumun çözülmesine yalnızca nötr çözeltide yardım ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca saf alüminyum örneğin aşındırılmasından ve numune üzerindeki katodik polarizasyondan sonra elde edilen açık devre potansiyel ölçümlerinden, oksit filmlerin numune üzerinde kendi kendine oluştuğu ve sulu çözeltide tüm pH aralıklarında katodik polarizasyon altında var olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlara dayanarak saf alüminyumdaki katodik korozyonun oksit filmin oksit / elektrolit ara yüzündeki kimyasal çözülümü ve alüminyum / oksit ara yüzündeki anlık oksit film oluşumu ile sürdüğü ileri sürülmektedir [70].

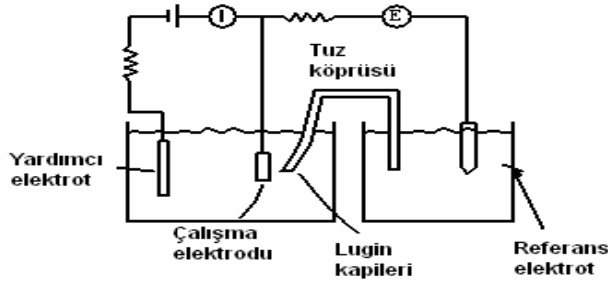
2.10. Korozyon Hızının Ölçümü

Korozyon hızı çeşitli yöntemler ile tayin edilebilir. Başlangıçta korozyon hızı yalnızca ağırlık kaybı yöntemi ile tayin edilmekteydi. Bu yöntemde korozyon hızı ölçülecek olan metal, korozyon ortamı içinde belli süre bekletilerek, bu süre içinde meydana gelen ağırlık kaybı tartılarak tayin edilmektedir. Sonuç birim yüzeyde ve birim zamanda meydana gelen kütle kaybı örneğin , ($mdd = mg / dm^2.gün$) olarak verilmektedir. Korozyon hızının tayininde günümüzde de kullanılmakta olan bu yöntemin başlıca iki sakıncası vardır. Ağırlık kaybı yöntemi ile duyarlı bir korozyon hızı tayininde çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer taraftan elde edilen korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

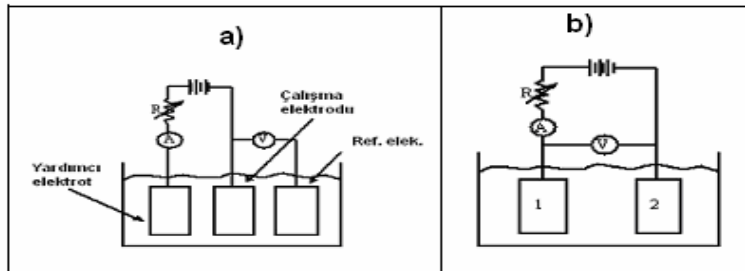
Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potansiyostatik ölçümlerle elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilerek Tafel ekstrapolasyonu veya lineer polarizasyon yöntemleri kullanılarak korozyon hızları çok kısa sürede tayin edilebilmektedir.

2.10.1. Galvanostatik Yöntem

Galvanostatik yöntem biri üç elektrot, diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır (Şekil 2.22). Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur (Şekil 2.23a). İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulana akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür.



Şekil 2.22. Galvanostatik yöntem



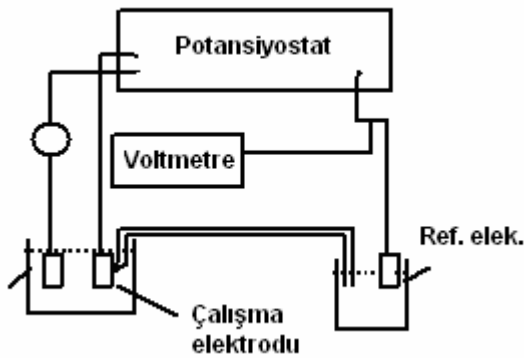
Şekil 2.23. Galvanostatik yöntemde sistemler

a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu

İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrodu kullanılır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz (Şekil 2.23b).

2.10.2. Potansiyostatik yöntem

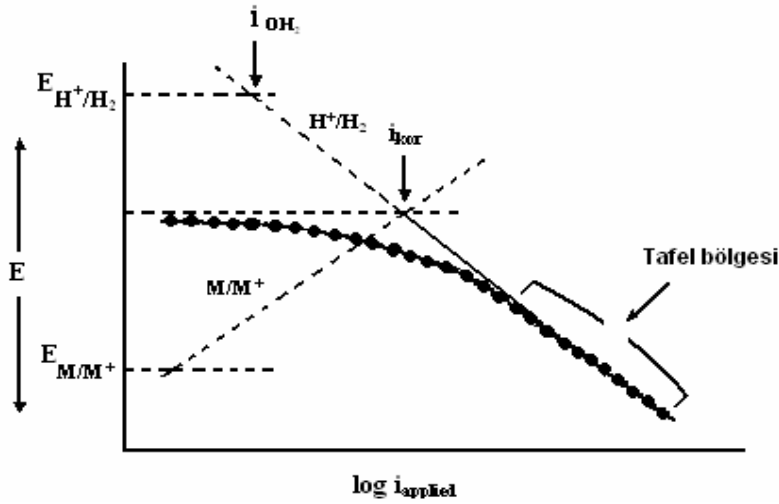
Bu yöntemde incelenen elektrodun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Şekil 2.24'deki potansiyostatın burada görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır.



Şekil 2.24. Potansiyostatik yöntem

2.10.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini

Deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri, metalin söz konusu olan elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde kullanılabilir. Şekil 2.25'de görüldüğü gibi katodik polarizasyon eğrisinin tafel lineer bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek kesim noktasındaki akım yoğunluğu (korozyon hızı) elde edilebilir.

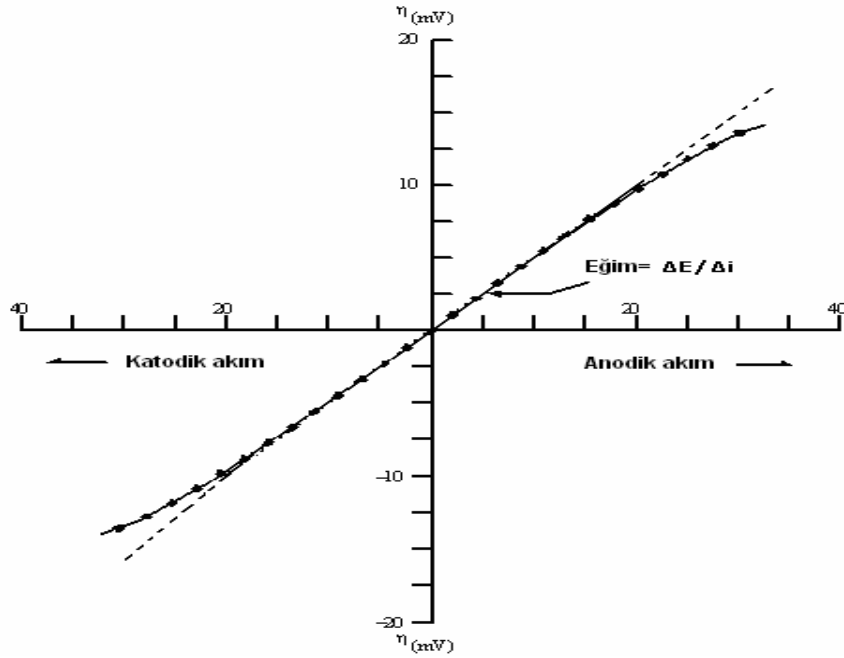


Şekil 2.25. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi

Katodik polarizasyon eğrilerine benzer şekilde, anodik bir yönde bir dış akım yoğunluğu uygulayarak anodik polarizasyon eğrileri elde edilebilir. Bu durumda elektrot potansiyeli korozyon potansiyelinden itibaren pozitif yönde sapar. Uygulanan dış akım yoğunluğuna bağlı olarak anodik reaksiyon hızı artarken katodik reaksiyon gittikçe geriler. Uygulanan dış akım yoğunluğu $i_{app} = i_a - i_c$ şeklinde ifade edilir. Teorik olarak polarizasyon eğrilerinde de aynen katodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilir. Bu sakıncalar nedeniyle korozyon hızının tafel ekstrapolasyon yöntemi ile tayininde genellikle katodik polarizasyon eğrilerinin kullanılması tercih edilir.

2.10.4. Lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini

Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir.



Şekil 2.26. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon yöntemi

Polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E / \Delta i_{app})$ polarizasyon direnci denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır [68].

$$i_{cor} = \beta_a \beta_c / 2,3 R_p(\beta_a + \beta_c) \quad (2.43)$$

Stern – Geary denklemindeki β_a ve β_c sabitleri anodik ve katodik tafel sabitleridir ve deneysel olarak tayin edilir.

2.10.5. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrodun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır. Akım ve potansiyeldeki bu değişimler, çukur korozyonunun başlaması ve ilerlemesi, aktif halden pasif hale geçiş gibi bazı elektrokimyasal olaylar hakkında bilgi verebilmektedir. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden

olan bu titreşimlerin incelenmesi ile gerçekleştirilen teknik, elektrokimyasal gürültü tekniği olarak adlandırılmaktadır [71].

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine yapılan çalışmalar Iverso'nun yapmış olduğu çalışmalara dayanmaktadır. Iverson, platin, altın, magnezyum, demir, yumuşak çelik ve çinko gibi çeşitli elektrotların kendileriyle galvanik eşleştirme yapıldıklarında aralarında ölçülen potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Alüminyum ve magnezyumda 100 mV'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde edilmiştir. Demir, çelik ve çinko ise genliği 50-60 mV arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimler vermektedir. İki platin elektrot arasındaki potansiyelde titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır [71].

Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniğinde oluşan titreşimlerin nedeni Iverson'a göre, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların lokal olarak farklı yerlerde meydana gelmesi sonucu yüzeydeki farklı bölgelerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesidir. Farklı yüke sahip bölgeler arasında yük geçişinin olması, potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olmaktadır [71].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Alüminyum metal matris kompozit çalışma elektrodu

Bu çalışmada, in-situ metal matrisli nano kompozit üretimi için, fiziksel özellikleri Tablo 1’de verilen Al-CuO ikili sistemi kullanılmıştır. Toz partiküller Atlantic Equipment Engineers (USA) şirketinden temin edilmiştir.

Korozyon testlerinde çalışma elektrodu olarak kullanılan alüminyum metal matris kompozit ağırlıkça %80 Al, %20 CuO içeren toz karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Çizelge 3.1’ de in-situ kompozit bileşenlerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Al–CuO sistemini oluşturan bileşenlerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşen	Miktar (%kütle)	Safılık (%)	Boyut (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)
Al	80/40	99,9	1-5	2,699
CuO	20/10	99,9	1-5	6,395

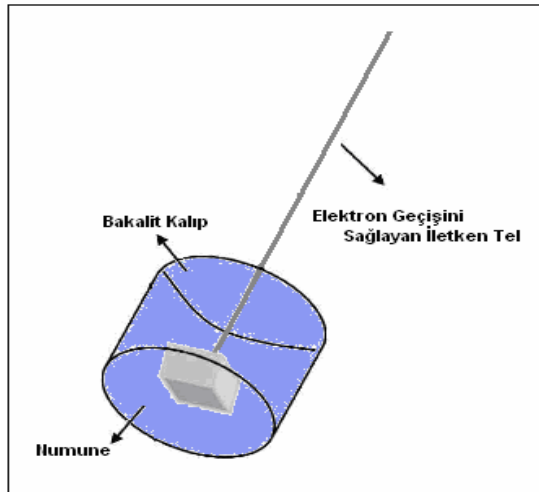
Bu sistemi seçimindeki amaç, Al ve CuO arasındaki in-situ yer değiştirme reaksiyonlarından yararlanarak, Al-Cu matris alaşımı içerisinde mikronaltı boyutta Al_2O_3 partiküller sentezlenebilmesidir. Saf bakırın fiyatı oksidinden daha pahalı olduğundan, bu çalışmada gerekli olan Cu, CuO’ın kullanılması ile elde edilmiştir. Böylelikle Al ile geriye kalan oksijenin reaksiyonu sonucunda Al_2O_3 nano kristalleri oluşturularak matrisin ikinci kez güçlendirilmesi amaçlanmaktadır Bu matris yapısı oldukça kararlı ve uyumlu bir yapıdır. Çünkü Al ve Cu’ın her ikisi de yüzey merkezli kübik kafes (YMK) yapısındadır ve kafes parametreleri de birbirine oldukça yakındır.

Üretim işleminde tüm karışımlar toplam 50g'lık numuneler elde edilecek şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. Seçilen üretim parametreleri Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Sentezlenen in-situ kompozitlerin üretim parametreleri

In-situ faz	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme süresi (dakika)
Al ₂ O ₃	750, 950, 1000	15, 30, 45, 60

Yaklaşık 0.56 cm² yüzey alanlı olarak hazırlanan numunelerin şematik bir gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Korozyon test numunesinin şematik gösterimi

Çizelge 3.3'de korozyon testlerine maruz bırakılan 5 in-situ kompozit ve 2 adet saf Al matrisin üretim geçmişleri ve kodlanmaları hatırlatılmıştır.

Çizelge 3.3. Korozyon test numunelerinin üretim geçmişleri ve kodlamaları

KODLAMA	Karışım	Presleme	Sinterleme
A.1	Isıl işlemsiz Al	-----	-----
A.2	Isıl işlem görmüş Al-Matris	Soğuk Pres: 700 MPa-1 saat Sıcak Pres: 400 MPa-400°C	750°C -1 saat
B.1	Al-CuO	Soğuk Pres: 600 MPa-2 saat Sıcak Pres: 200 MPa-430°C	950°C - 15 dakika
C.1	Al-CuO	Soğuk Pres: 700 MPa-1 saat Sıcak Pres: 400 MPa-400°C	1000°C - 15 dakika
C.2			1000°C - 30 dakika
C.3			1000°C - 45 dakika
C.4			1000°C - 60 dakika

Alüminyum Metal Matris Kompozit Numunelerin(AMMK) Üretimi

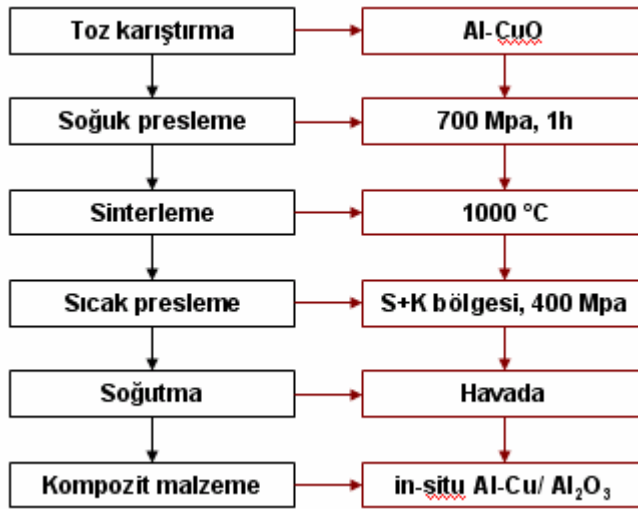
In-situ Al₂O₃ takviyeli Al-Cu matrisli kompozitler üretebilmek amacıyla %80 Al ve %20 CuO içeriğine sahip toz karışımlar hazırlanmıştır. Tozların karıştırılması işlemi bir havan içerisinde el ile yapılmıştır. Karıştırma işlemi esnasında tozların yüzey enerjilerini düşürüp homojen bir karışım sağlayabilmek amacı ile bir miktar izopropil alkol ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımın örnek bir resmi Resim 3.1' de görülebilir.



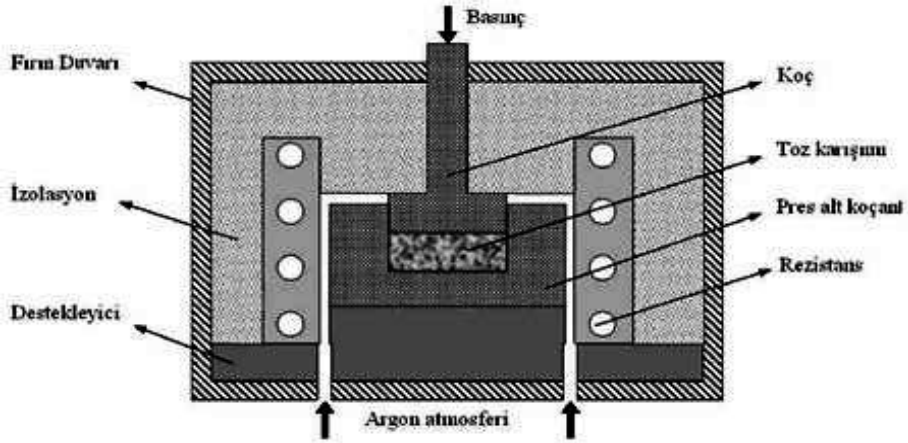
Resim 3.1. %80 Al-%20 CuO tozlardan hazırlanan karışım[2].

AMMK malzemelerin üretimi geleneksel reaktif sıcak presleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir[72, 73]. Sıcak presleme yöntemi, düşük maliyet ve nano-partikül oluşturma gibi avantajlara sahip olması nedeniyle oldukça ilgi görmektedir.

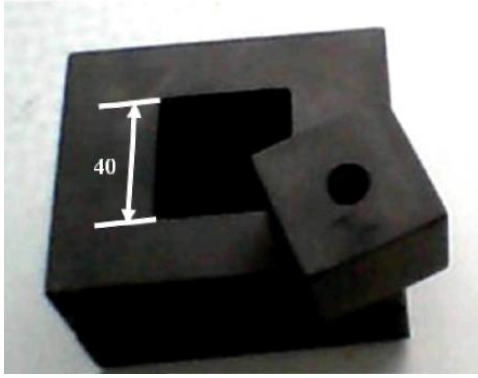
Hazırlanan toz karışımlar bir kalıp içerisinde soğuk olarak önceden belirlenen basınç ve süreyle preslenmiştir. Daha sonra kalıp, kompozit üretimi için özel olarak tasarlanmış fırın içerisine yerleştirilmiştir. Üretim işlemi boyunca fırın içerisi argon (Ar) atmosferi altında tutulmuştur. Fırın önceden belirlenen üretim sıcaklığına ulaştıktan sonra ise kalıplar 1 saat süreyle sinterlenmişlerdir. In-situ reaksiyonların gerçekleşmesinin ardından, kalıp sıcaklığı Al'un yarı katı-sıvı sıcaklık aralığına düşürülüp elde edilen üretimi yoğunlaştırmak için sıcak olarak preslenmiştir. Resim 3.2'de sıcak presleme de kullanılan fırın ve kalıp sisteminin parçaları sunulmuştur. Sıcak presleme esnasında hem gözenekliliği azaltmak hem de eriyiğin kalıp dışına kaçmasını engellemek için basınç uygulanmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Şekil 3.2'de in-situ Al-Cu/Al₂O₃ kompozitlerinin üretim aşamaları, Resim 3.3'de üretim işleminde kullanılan kalıplar ve Resim 3.4'de ise farklı sinterleme süresinde hazırlanan kompozitlerin üretim sonrası görüntüleri verilmiştir.



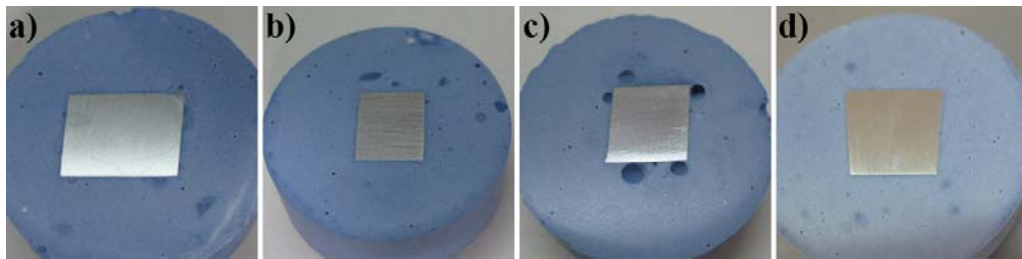
Şekil 3.2. İn-situ Al-Cu/Al₂O₃ kompozit malzeme üretim aşamaları



Resim 3.2. Fırın haznesi şematik kesit görüntüsü [2].



Resim 3.3. Üretim işleminde kullanılan kalıpların genel görüntüsü [2].



Resim 3.4. a) 15, b) 30, c) 45 ve d) 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilen in-situ kompozitlerin üretim sonrası görüntüleri

3.1.2. Referans elektrot ve karşı elektrot

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi

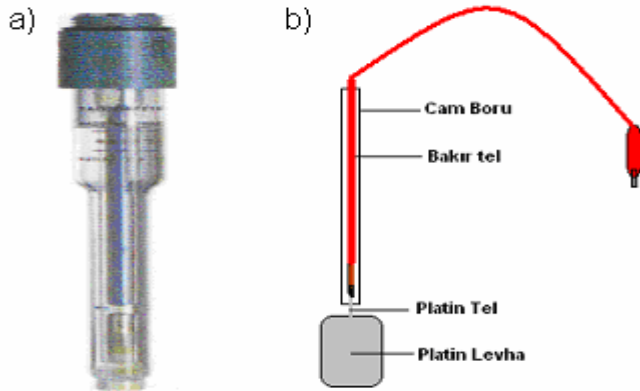
istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans olarak isimlendirilir (Resim 3.5a) [75]. Kalomel referans elektrotlar doymuş cıva (I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde potasyum klorür içerir. Kalomel yarı hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Burada x çözeltideki KCl molar derişimini ifade eder. Bu yarı hücrenin elektrot potansiyeli,



Karşı elektrot Resim 3.5b 'de görüldüğü gibi 1 cm² yüzey alanına sahip bir platin levhadır. Platin levhaya bir platin tel kaynak yapılmış, bu da dış bağlantı için bakır tele lehimlenmiştir. Telin üzerine payreks cam boru geçirilerek ve platin cam eritilerek bakır telin çözelti ile teması kesilmiştir.



Resim 3.5. Kullanılan referans ve karşı elektrotlar a) Standart kalomel elektrot (SCE)
b) Platin elektrot

3.1.3. Korozyon hücresi

Korozyon testlerinde alüminyum metal matris çalışma elektrodu, platin karşı elektrot ve referans elektrotun aynı çözeltiye daldırıldığı korozyon hücresi kullanılmıştır.

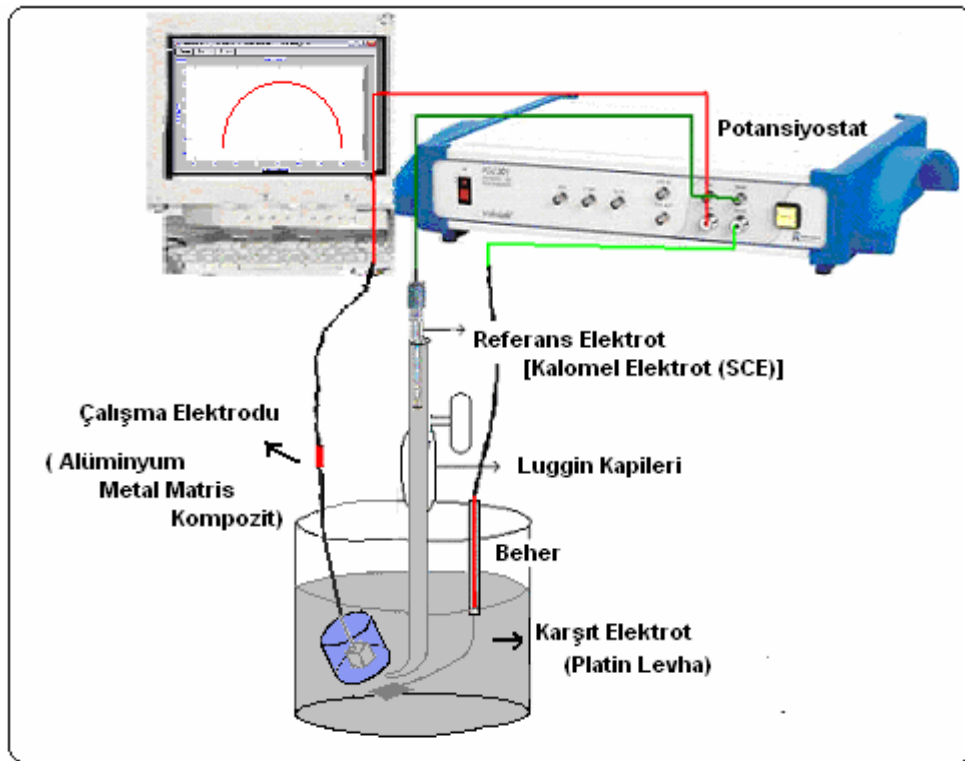
3.1.4. Kimyasal maddeler

Korozyon testlerinde 0,1M sodyum klorür kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Potansiyostat

Korozyon test çalışmalarında Volta Lab 40 (PGZ 301 & Voltmaster 4) marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz (Resim 3.6) Voltmaster 4 programı ile donanımlı olan bir bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayardan yapılmaktadır.



Resim 3.6. 0,1M NaCl içeren ortamda alüminyum matris kompozit elektrotların korozyon ölçümlerinde kullanılan düzenek.

3.2.2. Karakterizasyon

Kompozit içerisinde sentezlenen in-situ fazların tespitinde X-Işınları difraktometresi (XRD, Rigaku 2200DMax), içyapı morfolojilerinin açığa çıkarılmasında ve ara yüzeyindeki bileşenlerin elementsel incelemelerinde ise bir taramalı enerji saçılım spektroskopisi donanımlı elektron mikroskopundan (SEM-EDS, Jeol 6335F) yararlanılmıştır.

- XRD-X-Işınları difraktometresi (RIGAKU, 2200D-Max): Hazırlanan toz karışımlarının doğrulanmasında ve üretilen kompozitlerin in-situ faz analizlerinde kullanılmıştır. Elde edilen kırınım pikleri maddenin literatürdeki kırınım deseni ile karşılaştırılarak (kırınım açıları karşılaştırılarak) kompozitlerin kimyasal yapısı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, spektrum üzerindeki pik yüksekliklerinden yarı kantitatif sonuçlara da ulaşılmaya çalışılmıştır.
- SEM-Taramalı elektron mikroskobu (JEOL, JSM-6335F, JSM6600): Kompozitlerin ve başlangıç tozlarının boyutlarının belirlenmesinde ve üretilen kompozitlerin içyapı morfolojilerinin karakterizasyonunda yararlanılmıştır. Bu yöntemde, numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranarak geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronların açığa çıkardığı sinyaller yardımıyla kompozitlerin içyapı görüntüleri elde edilmeye çalışılmıştır[2].
- Optik mikroskobu ölçümleri: Çalışma elektrotlarının boyama ve korozyon testleri sonrasında yüzey fotoğrafları SOİF marka P-6 model trinoküler metal foto mikroskopundan 250 ile 450 büyütme olarak alınmıştır (Resim 3.7).



Resim 3.7. Trinoküler metal foto mikroskobu.

3.3. Korozyon Deneyleri

Bütün elektrokimyasal deneyler yaklaşık $0,56 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip ve 1200 inceliğe kadar farklı boyutlarda zımparalanan numuneler ile 175 ml $0,1M'$ lık NaCl çözeltisi içerisinde, üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirildi (Resim 3.6). Düzenekte karşıt elektrot olarak platin(Pt) , referans elektrot olarak standart kalomel elektrot(SCE) kullanıldı. Deneyler hem normal atmosfer şartlarında (aerated) hem de oksijenden arındırılmış çözelti şartlarında (deaerated) yapıldı ve her deney sonunda çözelti yenilendi.

Kompozit yapıdaki malzemelerin değişken özelliği göz önüne alınarak zamana ve polarizasyon derecesine bağlı farklı elektrokimyasal testler yapıldı.

3.4. Deneyin Yapılışı

Elektrokimyasal deneyler zamana bağlı olarak üç aşamada yapıldı;

1) *Birinci aşama:* Korozyon deneylerinin ilk aşamasında, numunelerin 0,2 saniye aralıklarla ölçülen 25 dakikalık açık devre potansiyel değerleri(ADP) ölçüldü ve bu potansiyel değerinden anodik-katodik yönde $\pm 10mV$ fark gösteren küçük bir potansiyel aralığında $1mV/s$ tarama hızında numunelere ardı ardına 6' şar kısa

polarizasyonlar yapıldı. Bu işlem 30dakika aralıklarla toplam 5'er defa tekrarlandı. Ayrıca her 30dakikada bir açık devre potansiyelindeki serbest korozyon yükleri kronoamperometrik yöntemle belirlendi, empedans (EIS) ölçümleri alındı.

Bu işlemlerle yoluyla korozyonu hızlandırıcı işlemler yapılan numunelerin deneyin devamında 15 dakikalık ADP'si takip edilerek yine 1mV/s tarama hızında -1,4V ile -0,4V aralığında bir defa daha anodik-katodik yönde aşırı polarizasyon uygulandı.

Elde edilen akım-potansiyel eğrilerine stearn-greay uygulaması(Bölüm 2.10) yapılarak numunelerin zaman bağlı korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve polarizasyon dirençleri belirlendi. Buradaki maksat korozyon özelliği belirlenmek istenen yüzeylere küçük potansiyel uyarıları vererek malzemeyi klorürlü ortamda korozyona yavaşça zorlamak, malzemenin korozyona karşı gösterdiği elektrokimyasal koruma refleksi ve mekanizmasını takip etmektir. Böyle bir uygulama ile korozyon süresi malzemenin daha kısa bir zaman aralığında izlenebilmesini sağlayacak koşullara indirgenmiş oldu.

2) *İkinci aşama:* İkinci bölümde havaya açık koşullarda her numune için 25 dakika açık devre potansiyelleri (ADP) ölçüldü ve ardından numunelere 1mV/s tarama hızında, -1,4V ile -0,4V tarama aralığında katodik-anodik polarizasyonlar uygulandı. Ayrıca korozyon özelliklerine oksijen etkisini belirlemek amacıyla deneyler azotlu ortamda tekrarlandı.

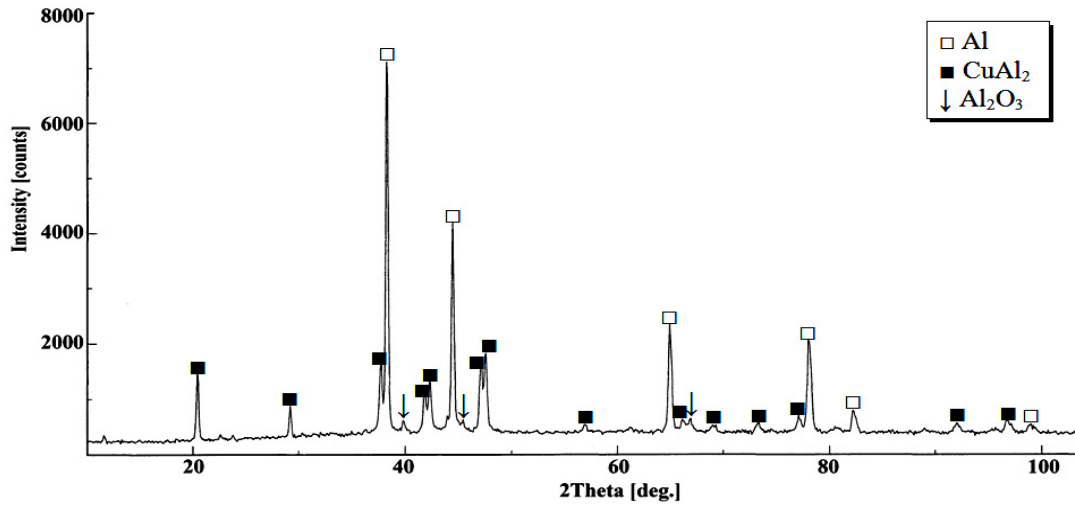
3) *Üçüncü aşama:* Üçüncü bölümde numunelerin 25 dakikalık açık devre potansiyellerinin gidişatı izlendikten sonra aynı numuneler -1,4V ile -0,4V tarama aralığında 1mV/s tarama hızında polarize edildi. Arkasından 30 dakika ADP koşullarında sistemin dengeye gelmesi beklendikten sonra -1,4V ile +0,4V potansiyel tarama aralığında, 1 mV/s tarama hızında daha yüksek polarizasyon uygulandı. Bu şekilde farklı derecedeki her polarizasyonun ardından ADP, $i-t$, EIS ve R_p (polarizasyon direnci) ölçümleriyle yüzeydeki değişimler kontrol edildi ve optik mikroskop ile 100 büyütme yüzey fotoğrafları alınarak polarizasyon sonuçları ile beraber numunelerin korozyon özellikleri değerlendirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

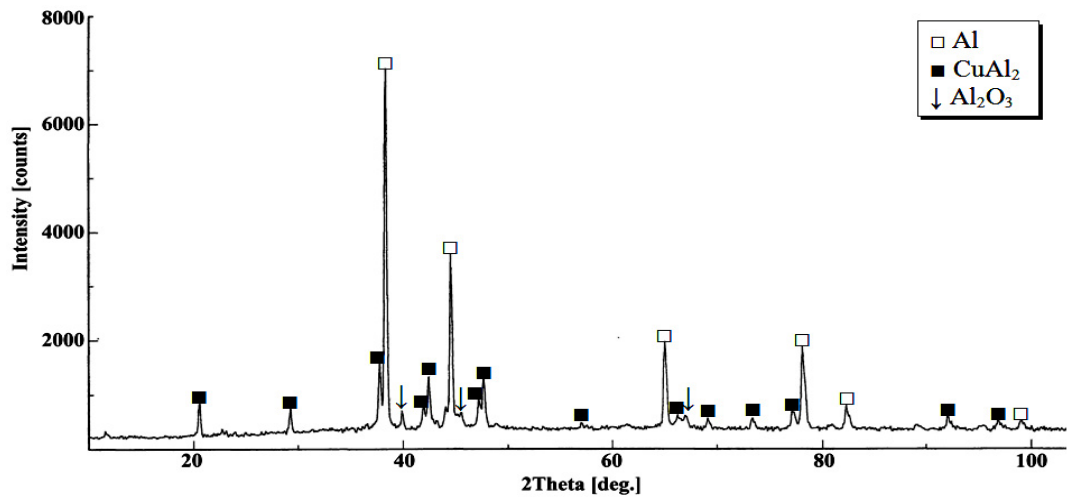
4.1. Üretilen İn-situ Kompozitlerin Yapısal Özelliklerinin Değerlendirilmesi

1000°C’de sırası ile 15, 30, 45 ve 60 dakika süreler ile sinterlenerek üretilen in-situ kompozitlerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.1 - Şekil 4.4’ de sunulmuştur. Tüm kompozitlerde Al₂O₃ in-situ fazının sentezlenebildiği açık bir şekilde görülmektedir. Diğer bir ifade ile 1000° C’ de tüm sinterleme sürelerinde Al ile CuO arasında in-situ yer değiştirme reaksiyonları oluşabilmektedir. Spektrumlarda Al matris fazı yanında bol miktarda CuAl₂ metallerearası fazının oluştuğu belirlenmiştir. Bu fazın yoğunluğu sinterleme süresi arttıkça azalmaktadır. Analizlerin hiçbirinde CuO pikine rastlanmaması, bu bileşenin sinterleme işlemi esnasında tamamen indirgendiğini göstermektedir.

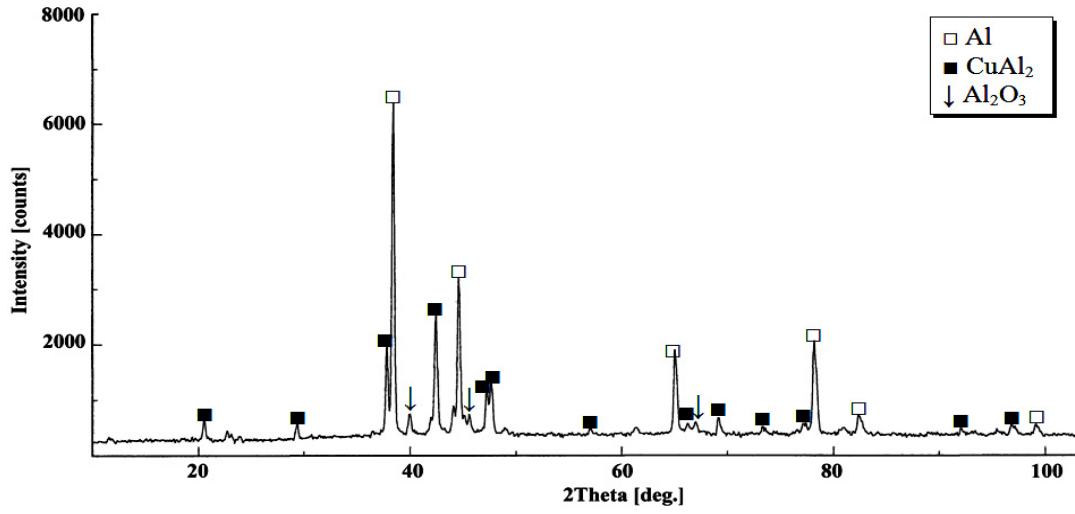
750°C’ de üretilen saf Al matrise ait XRD analiz sonucu ise Şekil 4.5’ de sunulmuştur. Şekil 4.1’ in, saf Al malzemeye ait XRD analiz sonucu ile karşılaştırılması halinde ise kompozit üretimi sonrası oluşan in-situ Al₂O₃ kristalleri nedeniyle Al’un yoğunluğunda önemli miktarlarda azalma olduğu görülmektedir. Bu çalışmada 1000°C’lik bir sinterleme sıcaklığını seçilmesinin nedeni kuvvetlendirici/matris alışı arasında güçlü bir bağ kuvvet kurabilmektir. Çünkü, Zhoua ve De Hosson [75] yaptıkları çalışmada, artan sıcaklıkla Al₂O₃ yüzeyi üzerinde sıvı Al’un ıslatma etkisinin arttığını göstermişlerdir. Ksiazek’ de bu iddiayı doğrulamıştır [76].



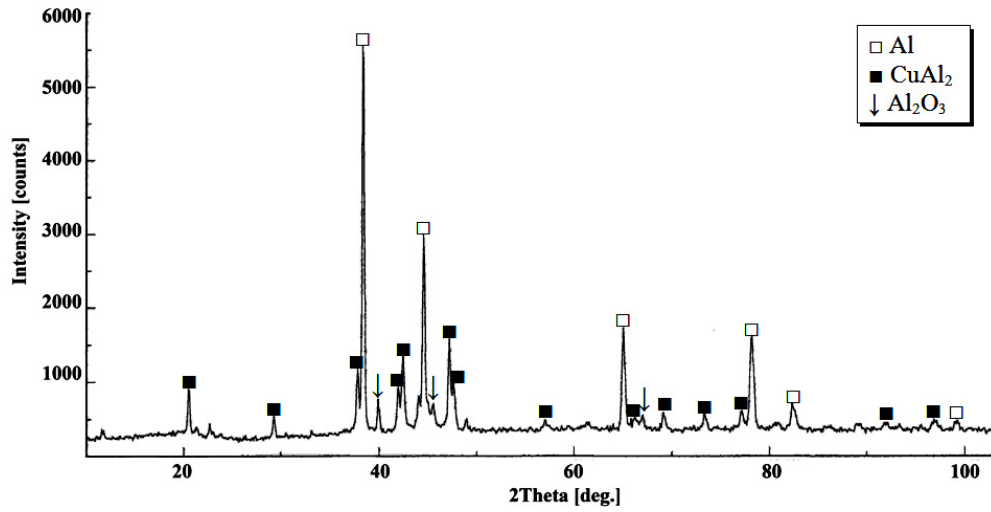
Şekil 4.1. 1000° C’de 15 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitin XRD analizi [77]



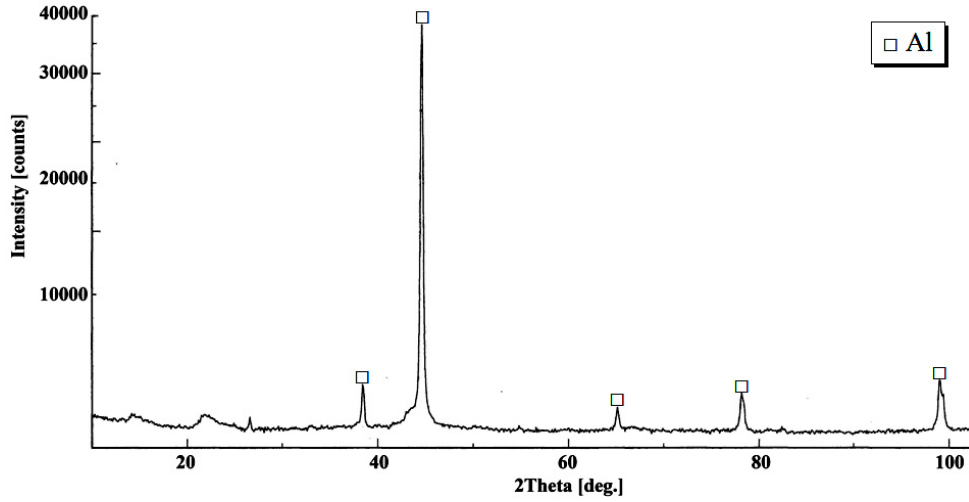
Şekil 4.2. 1000° C’de 30 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitin XRD analizi



Şekil 4.3. 1000° C' de 45 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitin XRD analizi



Şekil 4.4. 1000° C' de 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilen Al-Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitin XRD analizi

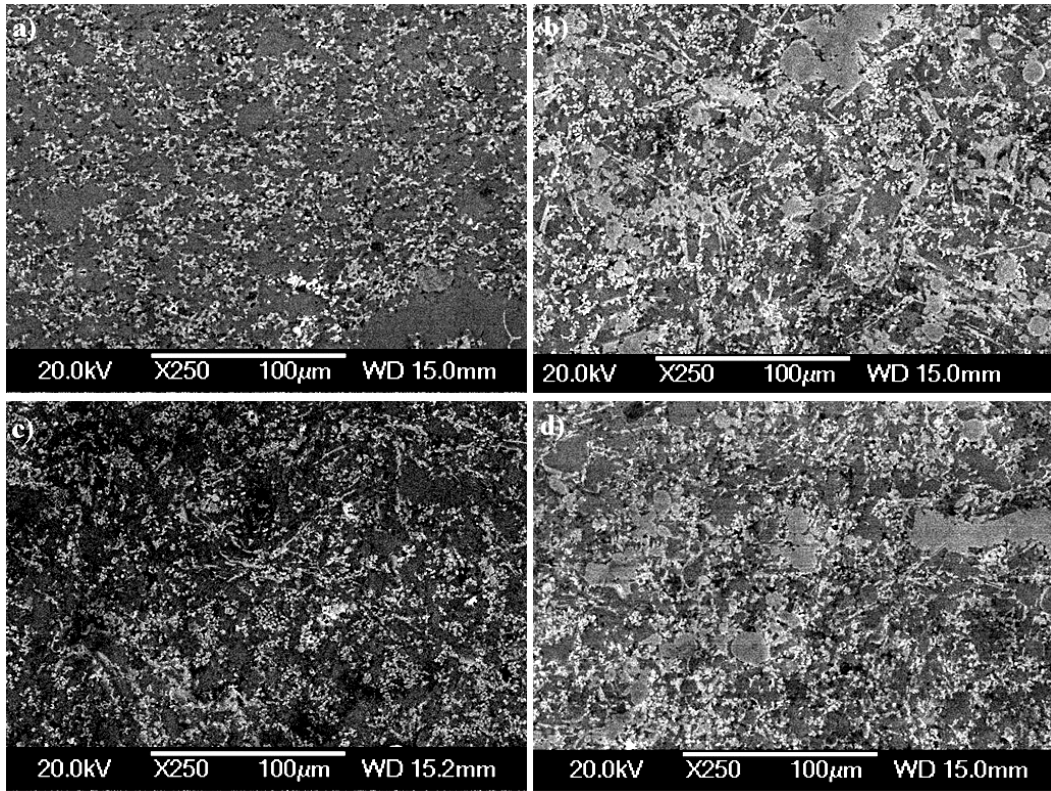


Şekil 4.5. Saf Al matris yapısına ait XRD analiz sonucu [77]

Bu çalışmalarda; 1000° C'nin üzerinde yapılan üretimlerde Al₂O₃/Al-Cu ara yüzey bağ kuvvetinin 750° C'de sinterlenmiş bir numuneden yaklaşık olarak 1.6 kat daha güçlü olduğu gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar yine sinterlemenin başlangıcında oluşan in-situ Al₂O₃ fazının amorf karakterli olduğunu, sinterleme süresi ve/veya sinterleme sıcaklığı artışı ile bu fazın kararlı α -Al₂O₃ kristallerine dönüştüğünü de göstermektedir [5].

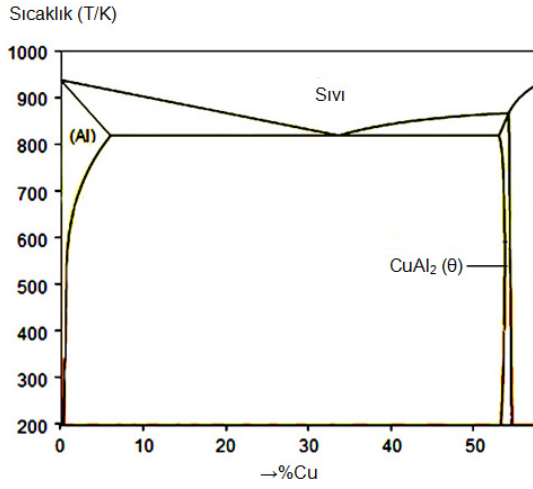


Şekil 4.6' da değişik sinterleme sürelerinde üretilen kompozitlerin genel içyapı görüntüsü verilmiştir. Resimlerde; sönük renkli beyaz alanlar CuAl₂, siyah alanlar Al-Cu katı çözeltilisini, parlak beyaz partiküller ise Al₂O₃ partiküllerini ifade etmektedirler.



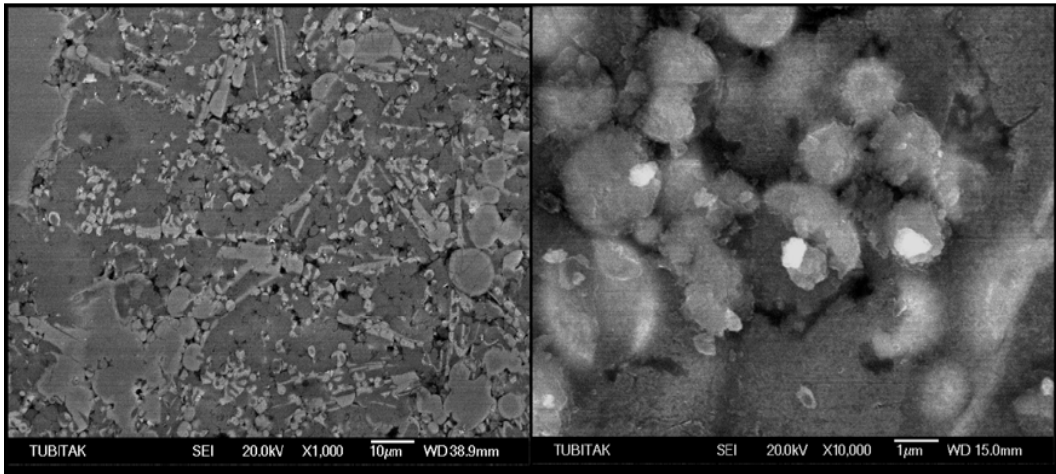
Şekil 4.6. a) 15, b) 30, c) 45 ve d) 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitlerin mikroyapı görüntüleri [77]

Şekil 4.6 incelendiğinde, Al_2O_3 partiküllerinin Al matris dendritleri arasına itilmiş olduğu ve bu noktalarda topaklaştıkları görülmektedir. Sebebi; Al_2O_3 ve eriyik Al arasındaki düşük ıslanabilirlik nedeniyle katılaşma esnasında Al_2O_3 partiküllerinin ara yüzey enerjilerini azaltmak için Al taneleri arasına yerleşme eğilimidir [78]. Sinterleme esnasında, 15 dakika sonunda Al_2O_3 in-situ fazının çekirdeklenmeye başladığı ve sinterleme süresi uzadıkça bu fazın büyüdüğü görülmektedir. Ayrıca, buna paralel olarak $CuAl_2$ bileşiği de büyümektedir. SEM incelemeleri $\alpha-Al_2O_3$ in-situ seramik fazının matris içerisinde üniform bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Al-Cu faz diyagramına göre (Şekil 4.7) numune $1000^\circ C$ 'den soğutulduğunda matrisin Al(Cu)/ $CuAl_2$ ötektik ağı şeklinde oluşması beklenmektedir [77]. Bu yapı kompozit yüzeyinin dağlanması sonucu açığa çıkarılabilmektedir (Şekil 4.8 - Şekil 4.9).



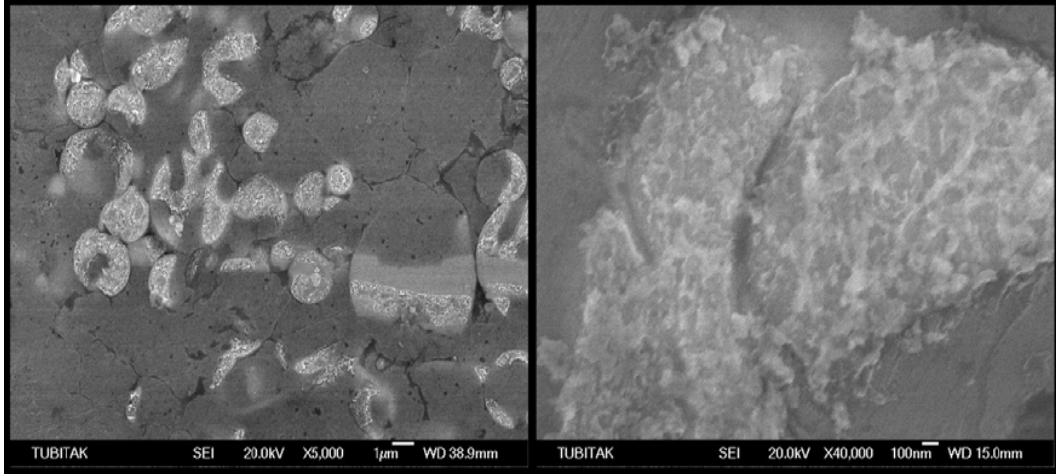
Şekil 4.7. Al-Cu faz diyagramının alüminyumca zengin kısmı [77]

Şekil 4.8’ de Al-Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitin genel içyapı görüntüsü farklı büyütme oranları ile verilmiştir.



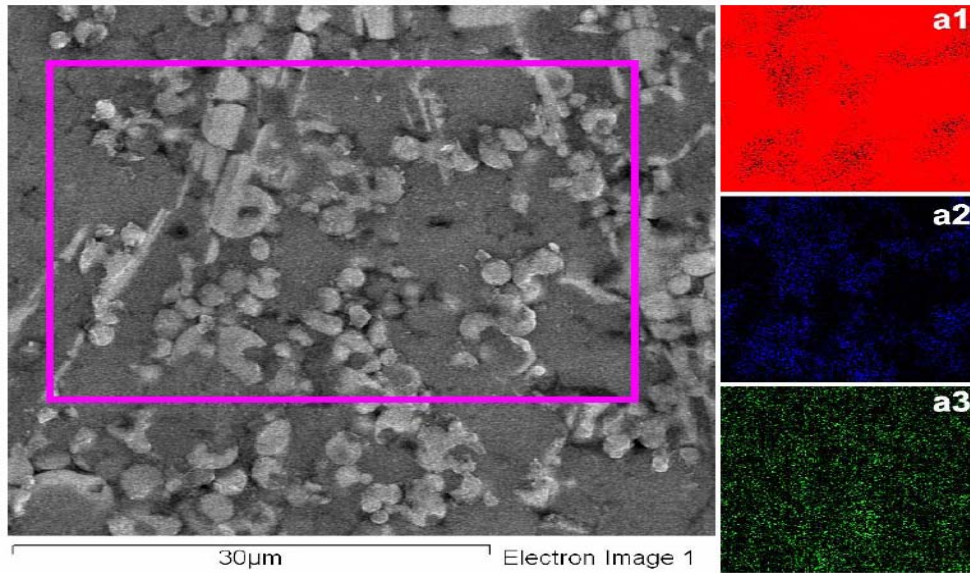
Şekil 4.8. 1000° C’de 30 dakika süreyle sinterlenen in-situ Al-Cu/Al₂O₃ kompozitin değişik büyütmelerdeki mikro yapısı (a) küçük skala, (b) büyük skala [77]

Şekil 4.9’ da sönük beyaz alanlar, CuAl₂, siyah alanlar Al-Cu katı çözeltilisini, parlak beyaz partiküller ise Al₂O₃ partiküllerini ifade etmektedirler. Matrisin Al(Cu)/CuAl₂ ötektik ağı şeklinde oluştuğu da dağlama sonrasında ortaya çıkmıştır



Şekil 4.9. 1000°C’de 30 dakika süreyle sinterlenen in-situ Al–Cu/Al₂O₃ kompozitin dağlanmış mikroyapısı (a) küçük skala, (b) büyük skala [77]

Şekil 4.10’ da 4.2 kompozitinin SEM görüntüsü ve Al, Cu ve O’ e ait X-ışınları haritaları görülmektedir. Şekil 13 ve Tablo 6’de ise aynı bölgenin EDS analiz sonuçları verilmiştir.



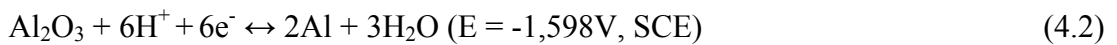
Şekil 4.10. 1000°C’de 30 dakika sinterlenmiş Al–Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitinin SEM görüntüsü ile Al, Cu ve O ait X-ışını haritaları (a1, a2, a3) [77]

4.2.Üretilen İn-situ Kompozitlerin Korozyon Özelliklerinin Değerlendirilmesi.

AMMK'ların korozyon özelliklerini ve mekanizmasını anlayabilmek için bu bölümde ilk olarak ısıtılma işlemi gören ve görmeyen %99,99 saflıktaki alüminyum matrisin elektrokimyasal ve kimyasal korozyon özellikleri ve reaksiyonları araştırıldı. Sinterleşmenin alüminyum korozyonuna kazandırdığı ve kaybettiği korozyon performansı değerlendirildi. Böylece sinterleştirilen nano kompozit yapılıncası içindeki alüminyum matrisin korozyon mekanizmasında hangi değişimlere yol açtığı dolaylı yoldan belirlendi. AMMK'ların yüzeylerinde gelişen lokalize korozyon karakterleri hakkında önemli bulgulara ulaşıldı. Sabit sıcaklıkta ve farklı sinterleştirme koşullarında(sinterleştirme süresi, presleme basınçları) elde edilen kompozitlerin korozyon özellikleri, önerilen reaksiyon mekanizması göz önüne alınarak karşılaştırıldı ve sentezlenen numuneler içinde en uygun koşul belirlendi.

Farklı koşullarda üretilen alüminyum kompozitlerde farklı şekillerde gelişebilen korozyon mekanizmalarının ayrıntılı olarak değerlendirildiği ve ortak noktalarının belirlendiği bu çalışma, AMMK'ların bilinçli hazırlanması kadar ara yüzey koşullarına uygun inhibitör seçimi, amaca uygun uzun ömürlü akıllı kaplama sentezleri ile ilgili çeşitli çalışmalarda da yol gösterici olacaktır

Alüminyumun çalışılan ortamdaki korozyon potansiyeli,



reaksiyonlarının potansiyellerinden daha pozitifdir. Bu değerlere göre alüminyum sulu ortamlarda hidrojen çıkışı ile pasifleşebilir. Bu nedenle katodik polarizasyon koşullarında bile anodik reaksiyonlar gerçekleşebildiği ispatlanmıştır[79, 80]. Buna

göre belli bir negatif (katodik)potansiyele ulaşıncaya kadar yüzeyde anodik oksit filmi olmalı yani katodik bölgede bile katodik reaksiyonların yanı sıra anodik reaksiyonlar da devam etmelidir. Bu durumda deneysel olarak ölçülen korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellere doğru önce pasiflik sonra çözünme reaksiyonları gerçekleşirken, korozyon potansiyelinin daha yukarısında ise önce anodik pasifleşme ve sonra aktif çözünmeler meydana gelir.

Yukarıda vurgulanan bulgulara göre ısıtıl işlem görmeyen %99,99 saflıktaki alüminyumun(A.1) öncelikle katodik korozyon mekanizması belirlendi (Bölüm 4.1). Daha sonra bu mekanizmadan yola çıkarak sinterleştirme ile elde edilen alüminyum matris(A.2) (Bölüm 4.2) ile deneysel kısımda koşulları belirtilen sinterleme işlemi ile elde edilen nano kompozitlerin(B.1, C.1, C.2, C.3 ve C.4) korozyon mekanizmasını belirleyen katodik pasifleşme-korozyon davranışları incelendi(Bölüm 4.3-Bölüm 4.4).

Sinterlenmeyen ve sinterlenen numunelerin havalı ve havasız ortamdaki elektrokimyasal bulguları, farklı koşulları kıyaslayarak değerlendirilebilmek amacıyla aynı ölçeklerde beraberce grafiğe alındı(Şekil 4.11-Şekil 4.15).

Şekil.4.11’de sinterlenmeyen(işlem görmemiş) ile sinterlenmiş Al-matrisin azotlu ve havalı korozyon ortamlardaki potansiyel değerleri elektrokimyasal gürültü açısından kıyaslandı. Bu şekilde yüzey filminin lokalize korozyon özellikleri değerlendirildi.

Şekil.4.12’de, Şekil.4.11’de sunulan E-t eğrilerindeki anlık elektrokimyasal potansiyel gürültülerin zamana göre değişimi farklı koşullar için bir arada sunuldu. Farklı koşulların oluşturduğu lokalize korozyonlar değerlendirildi ve karşılaştırıldı.

Şekil 4.13’de 0,1M NaCl korozyon ortamında sinterlenmiş ve sinterlenmemiş alüminyum numuneler havalı ve havasız ortamlarda 1mV/s tarama hızında polarize edildi. -1,4V(SCE) katodik potansiyelden başlanarak uygulanan polarizasyona anodik yönde -0,4V’a kadar devam edildi ve daha sonra polarizasyona ters yönde devam edilerek başlangıç potansiyelinde tarama sonlandırıldı. İşlemin bu şekilde

katodik bölgeden başlayarak uygulanmasının sebebi öncelikle yüzeydeki katodik reaksiyonların korozyon mekanizmasına etkisini belirlemektir.

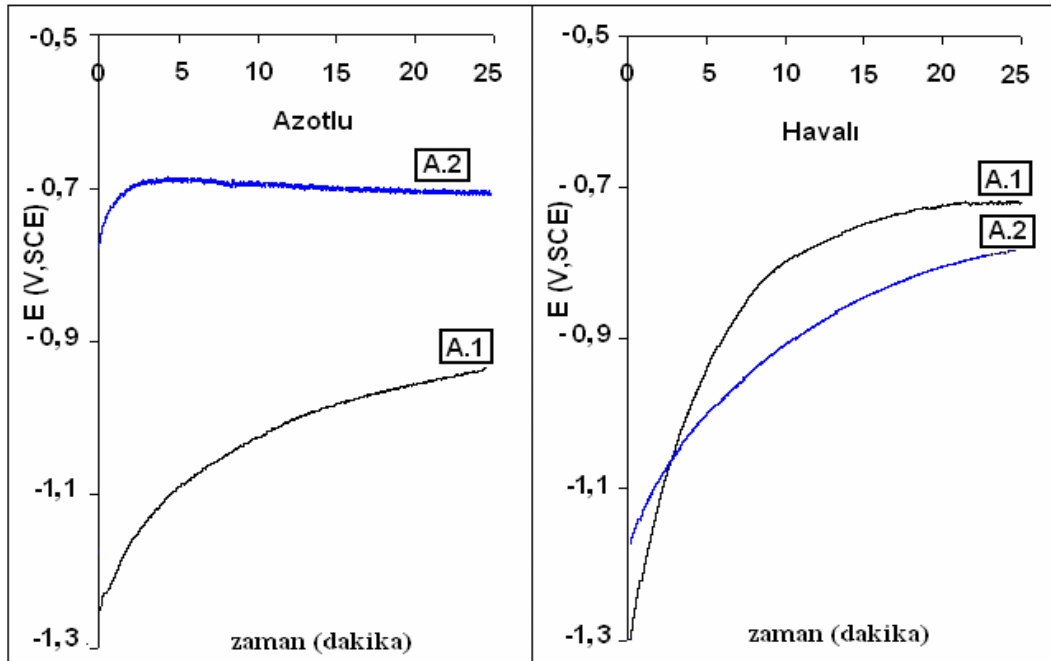
Şekil 4.14 ise Şekil 4.13'deki polarizasyon eğrilerindeki mutlak katodik akım değerlerinin potansiyele göre düzenlenmiş halidir. Düzenlenen bu eğrilerden numunelerin katodik-anodik yönde pasif kalabildiği potansiyel duvarları belirlendi ve kıyaslandı.

Çizelge 4.1'de, Şekil 4.13'deki polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler toplu halde sunuldu.

Bölüm 4.1 ve Bölüm 4.2'de sinterlenmeyen(A.1) ve sinterlenen(A2) numunelerin korozyon özellikleri Şekil 4.11 - Şekil 4.14 ve Çizelge 4.1'den yararlanılarak değerlendirilip kıyaslandı.

4.2.1 Isıl işlem görmeyen alüminyumun korozyon mekanizması ve oksijenin yüzey pasifleşmesine etkisinin belirlenmesi

Korozyon mekanizmasını ortaya çıkarmak üzere, bölüm 3.4'deki ikinci aşamada anlatıldığı gibi havaya açık ve azot atmosferinde çeşitli elektrokimyasal korozyon testleri uygulandı(Şekil 4.11- Şekil 4.15). Şekil.4.11'da ısıtılma işlem gören ve görmeyen alüminyum matris'in havalı ve havasız ortam koşullarında elde edilen 25 dakikalık açık devre potansiyel değerleri görülmektedir.



Şekil 4.11. İşlem görmemiş sıradan alüminyum numunesi(A.1) ve işlem görmüş Al-Matris(A.2) numunelerinin havalı ve azotlu ortam koşullarında elde edilen açık devre potansiyel değerleri.

Şekil 4.11'e göre işlem görmemiş alüminyum(A1) havalı ortamdaki açık devre potansiyeli, havasız(azotlu) ortama göre daha pozitif(soy) değerler gösterdiği halde 750°C ve 700MPa basınç altında 60 dakika sinterlenen alüminyum matrisde(A.2) bu durumun tam tersi gözlemlendi.

Isıl işlem görmeyen alüminyumda havalı korozif ortamda oluşan oksit filminin kalınlaşması anlamına gelen potansiyel artışının, havasız ortama göre daha soy değerler(yüksek potansiyel) göstermesinin sebebi(Şekil 4.11.A), oksijene doymuş korozif ortamda metalin katot yerlerindeki oksijen indirgenmesinin yüzey filminin pasifleşmesine olan ilave etkisidir. Sinterlenmeyen(A.1) ve sinterlenen(A.2) alüminyumların korozyon potansiyellerindeki bu aykırılığın sebebi ve korozyon mekanizmaları sırasıyla aşağıda açıklandı(Şekil 4.11-Şekil 4.14).

Isıl işlem görmeyen alüminyum yüzeyinde havada hızla oluşan n-tipi iletkenliğe sahip amorf oksit filmi sulu ortamda gözenekliliğini artırarak ikinci bir oksit katmanı şeklinde büyümeye devam eder (Şekil 2.14). 0,1M NaCl içeren havasız nötral

korozyon ortamında alüminyumun katot yerlerindeki suyun indirgenmesine bağlı olarak anot yerlerinden yükseltgenmesi ve su ile hidrolizi(reaksiyon 4.5, 4.6) ile yüzeyde oksit filmi oluşmaya başlar. Yüzeyde genel korozyon özelliği baskınsa anot yerlerinde üretilen H^+ iyonları katot yerlerindeki OH^- ile nötrleşerek asidik ve bazik lokal film çözünmelerini baskılayarak filmin tek düze(uniform) büyümesi sağlar. İdeal haldeki yani kapatıcı ve yalıtkan böyle bir oksit yapılıması, filmin daha fazla kalınlaşmasını da engeller. Ancak alüminyumdaki örgü bozuklukları anot ve katot reaksiyonlarının daha hızlı geliştiği seçimli lokal yerler olarak davrandığı için ara yüzeydeki çözelti filmi çözelti içi pH'sından farklılaşarak kendi içinde bir pH dağılımı gösterir. Yerel pH dağılımına göre 4.6 ve 4.7 dengeleri sağa veya sola kayabilir. Bu durum asidik ve bazik lokal film çözünmeleri meydana getirir. Buna bağlı olarak anot ve katot yerleri aktifleşmeye başlar ve yüzey filminin gözenekliliği (porözitesi) zaman içinde artar, nano boyutlu delikler büyüyerek çukurcuklar oluşur ve gelişir.



Çukurcukların aktifliğini devam ettirmesi halinde H^+ iyonları filmsiz çukur içinde de 4.8 reaksiyonuna göre indirgenerek harcanmaya başlar. Bu durum zamanla çukur içindeki 4.6 ve 4.7 reaksiyonlarını tekrar sağa yönelterek pasifleşme eğilimini artırır.

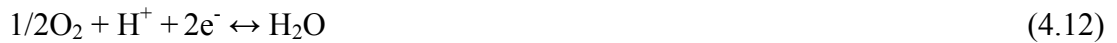


Bu arada klorür gibi aktif iyonlar, önce yüzeyin filmlili yerlerindeki çukurlar oluşmaya başladıktan sonra seçimli olarak yönlendiği çukur ağızlarından çukur dibine doğru büyüyen oksitli yerlerinin 4.9 reaksiyonu ile çözünürlüğünü artırırken,

filmsiz çukur diplerindeki alüminyumun elektrokimyasal çözünmesini de 4.10 reaksiyonu ile otokatalitik olarak hızlandırır. Bu süreç malzeme için en tehlikeli korozyon türü olan lokalize(bölgesel) korozyon mekanizmasını ortaya koyar.



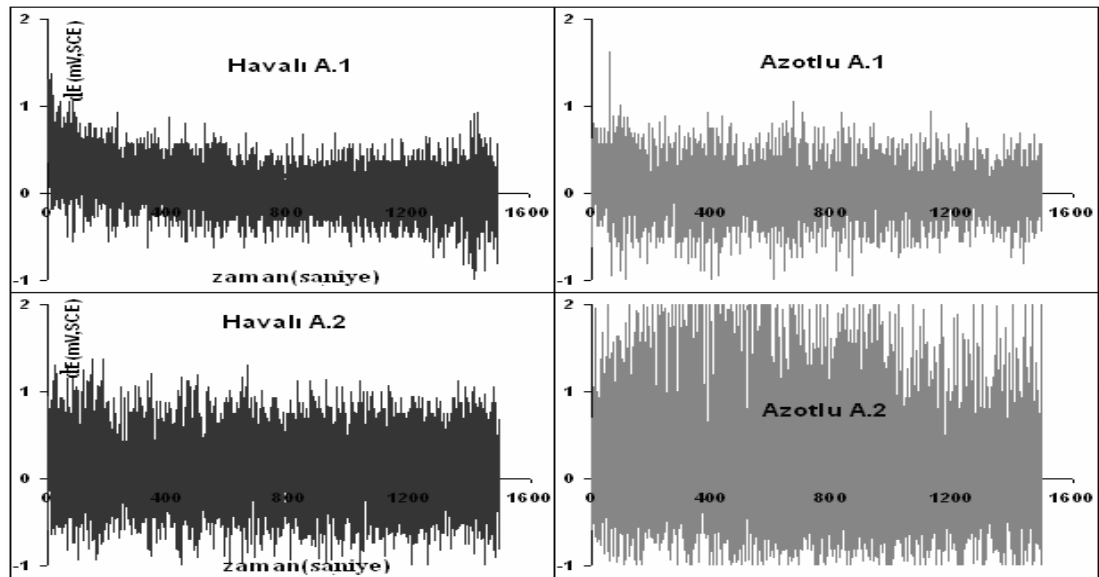
Korozyon ortamında oksijenin de bulunması, 4.11 ve 4.12 reaksiyonlarına göre katodik aktiviteyi artırıp yüzeydeki sıvı filmin pH'sını bir miktar yükseltir ve pasifleşmeyi artırır. Bu pasifleşme lokal anot yerlerine OH⁻ difüzyonunun engellenmediği yüzey bölgelerinde de gerçekleşir.



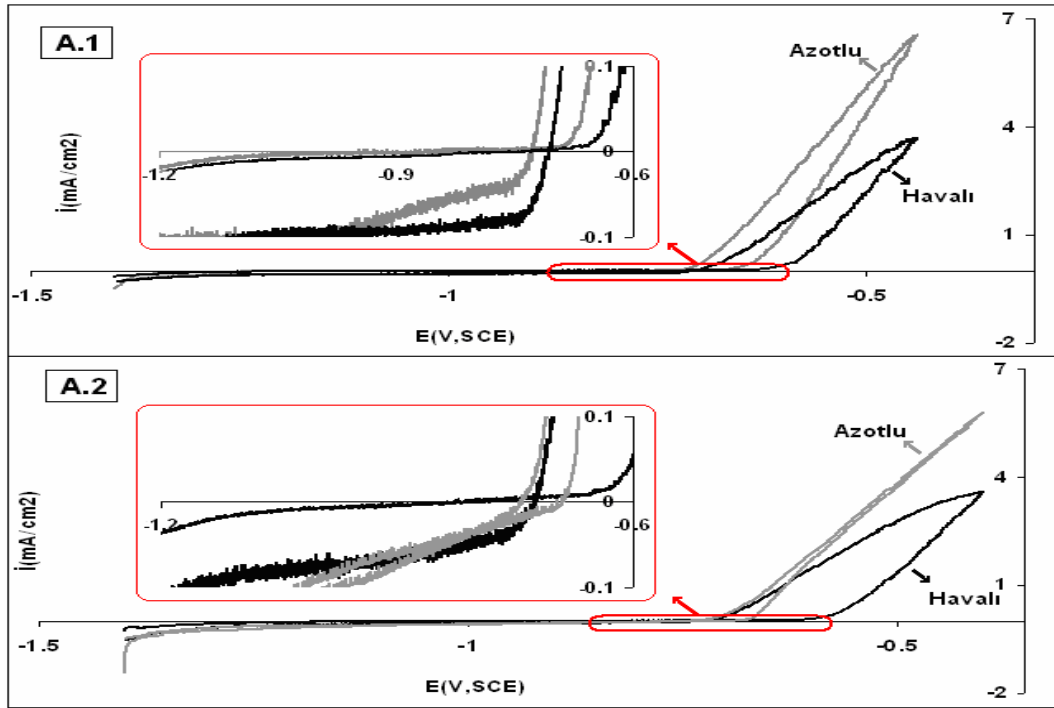
Yukarıdaki açıklamalar doğrultusunda işlem görmeyen alüminyum(A.1) için elde edilen elektrokimyasal bulguların işaret ettiği ara yüzey korozyon oluşumları aşağıdaki şekilde ortaya kondu.

Şekil 4.11'deki ADP eğrilerinde görüldüğü gibi yüzeydeki pasifleşme hızı çözünme hızından yüksektir ve başlangıç evresinde açık devre potansiyelleri zamana göre yükselişe geçer. Bu yükseliş, havalı ortamda havasız ortama göre daha büyük eğime sahip olup daha soy potansiyellere kadar çıkar. Yüzeydeki filmin kısa zamanlı çözünmesi ve tekrar oluşması şeklindeki iki zıt eğilimin biri birine yaklaşık eşit hızlarda yürümesi, potansiyel artış hızını giderek keser ve eğriler potansiyellerdeki anlık iniş ve çıkışların(elektrokimyasal gürültü) gözlemediği plato bölgesine ulaşır (Şekil 4.12). Havalı ortamda gözlenen daha soy potansiyel yüzeyde daha nötr, daha kalın ve daha az iletken bir oksit yapılına işaret eder. Bu durum havalı ortamdaki oksijen indirgenmesinin yüzey pasifleşmesine yaptığı katkıdan kaynaklanır.

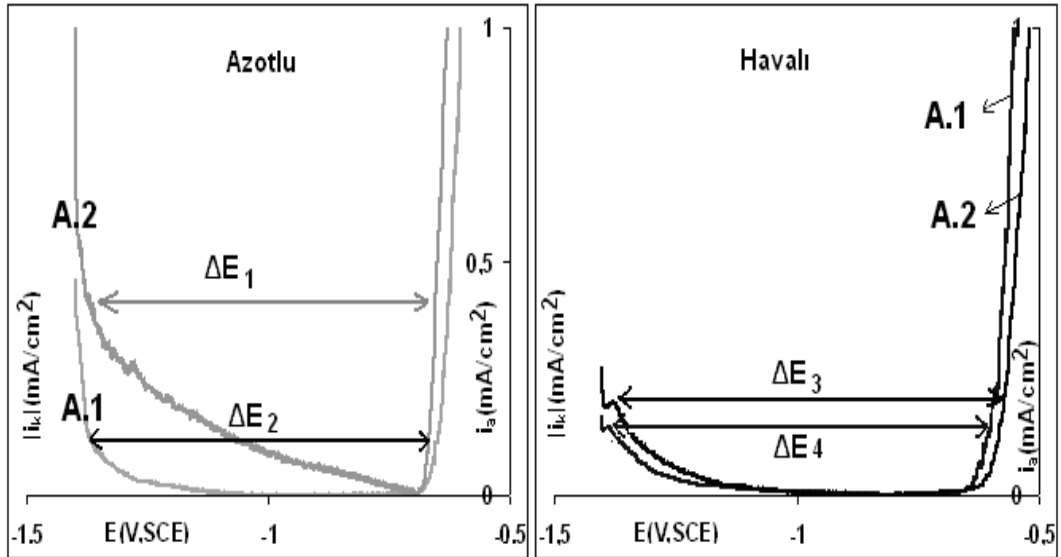
Korozyon ortamında bekleyen numunenin zamanla yüzeyin uniform yapısı bozulup lokalitesi arttıkça, eş zamanlı reaksiyonlar (genel korozyon) yerine katodik ve anodik olayların farklı zaman aralıklarına farklı yerlere dağılıp yoğunlaştığı lokalize korozyon belirginleşmeye başlar. Bu durum potansiyel ve akım titreşim genliklerini de belirginleştirir ve büyütür. Sonuç olarak yükselen potansiyel, filmin kalınlaşma derecesine, yükselen titreşim genliği ise filmdeki lokal korozyon derecesine işaret eder. 25 dakikalık potansiyel ölçümlerinden elde edilen potansiyel gürültü genliklerinin havasız ortama göre havalı ortamda bir miktar azalması, suda oluşan pasif filmin 4.11 ve 4.12 reaksiyonlarına göre oksijen indirgenmesine bağlı kalınlaşması ile beraber lokalize korozyon eğiliminin de bir miktar azaldığını gösterir(Şekil 4.12). Oksijenin indirgenmediği katot yerlerinden OH⁻ iyonlarının difüzyonu ile film tamiri ve anot yerlerindeki nötralleşme hızlanır, çözünme azalır. Bu şekilde lokal anotlaşmanın hızı kesilir ve yüzeyde genel korozyon karakteri artar.



Şekil 4.12. İşlem görmemiş Al(A.1) ve ısıl işlem görmüş Al-matris(A.2) numunelerinin havalı ve azotlu ortamdaki elektrokimyasal potansiyel gürültü genlikleri.



Şekil 4.13. Sinterlenmeyen(A.1) ve sinterlenen(A.2) numunelerin havalı ve azotlu ortamdaki 1mV/s tarama hızında katodik-anodik yönde -1,4V ile -0,4V aralığında elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.14. Şekil 4.13'de görülen sinterlenen ve sinterlenmeyen numunelere ait havalı ve havasız ortamlardaki anodik-katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen potansiyel duvarları

Şekil 4.13’de verilen polarizasyon eğrilerinden, sinterlenen alüminyum matris numunenin havalı ortamdaki lokal korozyon aktivitesinin de sinterlenmeyen numunedeki gibi yavaşlayarak genel korozyon özelliğinin arttığı görüldü ve bu numunelerde havalı ve havasız ortam arasındaki korozyon farkının sinterlenmeyen numuneye göre nispeten daha büyük olduğu Şekil 4.13’deki polarizasyon eğrisinin, bu eğriden elde edilen Çizelge 4.1’deki parametrelerin, ve Şekil 4.14 potansiyel duvarı grafiğinin aşağıdaki şekilde değerlendirilmesinden de anlaşılabilir. Çizelge 4.1’de; $E_{(i=0)}$, sıfır akım potansiyel, $E_{t,p}$, transpasif potansiyel, \dot{I}_a , \dot{I}_k sırasıyla anodik ve katodik sınır potansiyel değerlerinde ölçülen akımlar ve $E_{Ç.O.P}$, çukur oluşum potansiyeli olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. İşlem görmemiş sıradan Al numunesi ile işlem görmüş Al-Matris numunelerinin polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler.

Numune türü	Ortam	$E_{(i=0)}$ (Volt)	$E_{t,p}$ (Volt)	$\dot{I}_a(max)$ (mA/cm ²)	$\dot{I}_k(max)$ (mA/cm ²)	$E_{Ç.O.P}$ (Volt)
Döküm Al (Isıl İşlemsiz) (A.1)	Azotlu	-0,78	-0,64	7,53	-0,46	-0,73
	Havalı	-0,90	-0,59	4,65	-0,17	-0,71
Sinterlenen Al (A.2)	Azotlu	-0,69	-0,67	5,77	-1,44	-0,80
	Havalı	-0,83	-0,56	3,55	-0,27	-0,72

4.2.2. Sinterlenen alüminyumun korozyon mekanizması ve oksijenin yüzey pasifleşmesine etkisinin belirlenmesi

Alüminyuma 700MPa soğukta presleme işleminden sonra aynı basınçta ve 750°C’de bir saat ısıtma ve bu koşulların 400°C sıcaklığa ve 400MPa basınca düşürülerek işlemin sonlandırılmasıyla yapılan sinterleme işleminden sonra alüminyumun korozyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Isıl işlem görmüş alüminyumun havasız ortamdaki açık devre potansiyellerinin (Şekil 4.11.A-1, A-2) ısıl işlem görmeyen numuneye göre 250-300mV daha pozitif

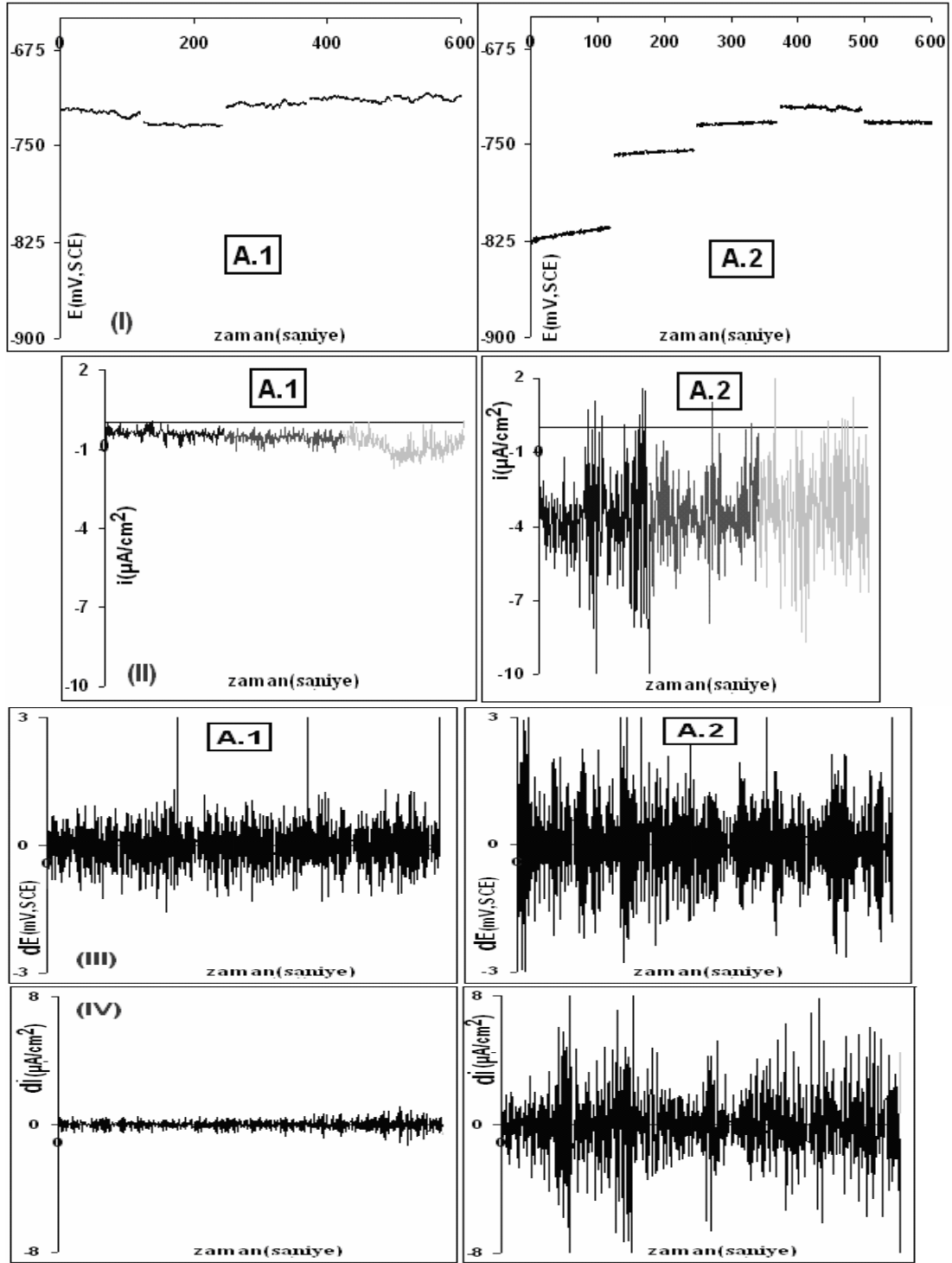
değerler gösteren alüminyumun potansiyel gürültü değerleri ise ısıtılmalı alüminyumda yaklaşık 2.5 kat daha büyük bulundu(Şekil 4.12.A-1, A-2). Kalın ama lokalitesi yüksek bir yüzey filmine işaret eden şekildeki bulgular, aşağıda vurgulanan diğer bulgularla desteklendi ve metallurjik özellikler de göz önüne alınarak mekanizma aşağıdaki gibi ortaya kondu.

Metal kristal ve oksit yapısında yüzeydeki oksijen indirgenmesini azaltan veya ortam/metal ara yüzeyinde oksijen konsantrasyon pili oluşumunu sağlayan bir koşul gerçekleşirse yüzeyde lokal çözümler, genel korozyona göre daha baskın hale gelir. Azot atmosferinde oksijen indirgenmesi gerçekleşmeyeceği için film büyümesi/çözünmesi hızları birbirine daha yakın değerler alır. Bu durum kendini ADP ölçümlerinde metal pasifleşmesine bağlı potansiyel artış hızının azalmasıyla gösterir. Sinterleme işlemi yapılan A.2 numunesinin A.1 numunesine göre havalı korozyon ortamında daha negatif potansiyeller göstermesi, sinterlemenin alüminyum matris yapılanmasındaki etkisinden kaynaklandığı düşünülebilir. Yani sinterleme işlemi, havalı ortamda yüzeyinde oksit büyümesini baskılayan bir kristal yapılanmasına yol açar ve kalınlaşmaz. Yani daha yüksek potansiyeller gözlenemez. Sinterlenen numunelerde havasız ortamda oksijenin pasifleştirici etkisi kalktığı için suyun indirgenmesiyle oluşan daha gözenek bir oksit yapılanması yüzünden film kalınlaşır (Şekil 4.12, 4.14, 4.15 ve Çizelge 4.1). Sinterlenen numunede havasız ortamda oluşturulan bu oksit filminin süresiz olduğu yerden başlayarak ara yüzeyde meydana gelen lokal korozyon özelliği gösterdiği elektrokimyasal potansiyel gürültü ölçümlerinde anlaşılabilir.

Polarizasyon eğrilerinden elde edilen ve Çizelge 4.1’de sunulan $E_{i=0}$ değerlerine göre havasız ortam için sinterlenen(A.2) numunede işlemsiz numuneye göre katodik bölgenin anodik bölgeyi daraltarak 110mV genişlemesi, bunun sonucunda $E_{i=0}$ ile E_{tp} potansiyellerin hemen hemen çakışarak anodik pasiflik bölgesinin kaybolması, katodik pasiflik akımının sinterlenmeyen numuneye göre 2-3 kat daha büyük değerler göstermesi (Şekil 4.14, A1-A2) ve çukur oluşum potansiyelinde (Şekil 4.13,A2) bile katodik akım geçmesi alüminyumunu basınç altında ısıtmanın katodik aktifleşmeyi ve lokal çözümleri yoğunlaştırdığını açıkça ortaya koyar. Bu süreçte

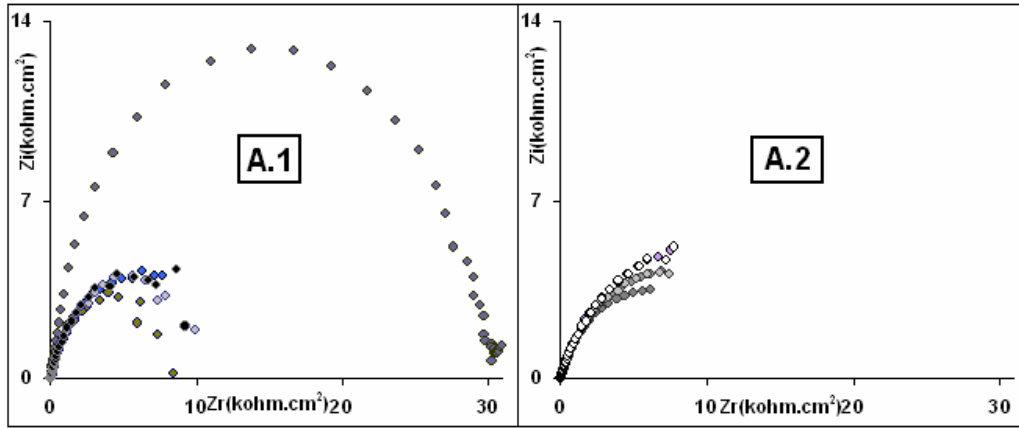
oluşan delikli filmin sağladığı lokal elektronik ve iyonik iletkenlik sebebiyle oksit filminin yüzeydeki yapılanması daha gevşek ve süreksiz olur.

A.1 ve A.2 kompozitlerinin korozyon eğilimlerini ve oksit filmi lokalitelerini daha açık olarak karşılaştırabilmek amacıyla bu numunelere Bölüm 3.4'ün 1. aşama deneyleri uygulandı. Böylece numunelerin korozyon ortamında 30 dakika bekletilen numunelere kısa zaman aralıklarında ve küçük polarizasyonlarla uyarıları yapıldı. Numunelerin uyarılar sonrasındaki elektrokimyasal davranışları takip edildi(Şekil 4.15). Deneysel bulgular Şekil 4.15'de ve Şekil 4.16'da toparlandı ve karşılaştırıldı.



Şekil 4.15. İşlem görmemiş sıradan Al numunesi(A.1) ile işlem görmüş Al-Matris(A.2) numunelerinin 6'şar kısa polarizasyonlar sonunda alınan açık devre (I), i-t (II), potansiyel(dE) ve akım gürültü(IV) değerleri

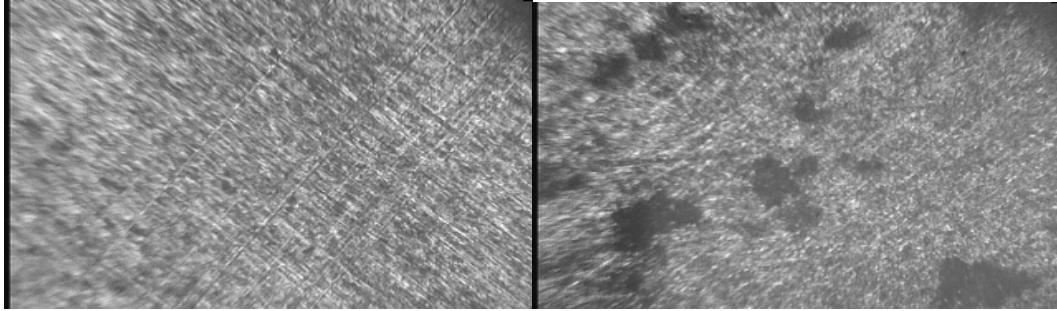
Sinterlenen numunelerde(A2), sinterleme uygulanmayan numunelere göre(A1), 24 üncü küçük polarizasyondan sonra potansiyelin azalmaya başlaması(a), yüzeyden daha büyük akımlar geçmesi(II), potansiyel(III) ve akım(IV) titreşim gürültülerinin belirgin olarak artması sinterleme işleminin filmin lokalitesini artırarak alüminyum korozyonunu önemli ölçüde hızlandırdığını açıkça gösterdi.



Şekil 4.16. A.1 ve A.2 numunelerine uygulanan 30 küçük polarizasyon aralarında her 6 polarizasyon sonrası uygulanan empedans ölçümleri

Şekil 4.16'da A.1 numunesinde empedans yarım dairelerinin polarizasyon sayısı arttıkça küçülmesi, kırılmalar göstermesi yüzey deformasyonunun giderek arttığını gösterir. Ancak A.2 numunesinde empedans yarım dairelerinin tamamlanamaması yüzeydeki filmin uniform(tek düze) olmadığını yüzeyden çözümlerle lokal karakterin arttığını ve yüzey filminin A.1'e göre daha dirençsiz olduğunu gösterir.

Şekil 4.13'de görülen polarizasyon sonrası alınan optik mikroskop görüntülerinde A.2 numunelerindeki lokalize korozyon açıkça görülür.



Resim 4.1. 750°C’ de bir saat sinterlenen alüminyum matrisin -1,4 ile 0,4V arasında polarizasyon uygulaması öncesi ve sonrasında alınan optik mikroskop görüntüleri (100 defa büyütülen yüzey parçası)

İşlem görmüş alüminyum matrisin (A.2) polarizasyon eğrisinde (Şekil 4.13) ve potansiyel duvarı grafiğinde (Şekil 4.14) katodik pasiflik bölge akımları yaklaşık 150-200 μA ’e kadar ulaşan oldukça yüksek değerler göstermektedir. $E_{i=0}$ potansiyelinden daha düşük değerlerde suyun indirgenmesi ile başlayan korozyonun öncelikle çevresel koşullara bağlı olarak bazen katodik pasifleşmeyi, bazen de katodik ve anodik çukurlaşmayı tetikleyecek şekilde devam ettiği düşünüldü.

Sinterlenen numune havada iken hızla oluşan kırılğan filmin katodik polarizasyon sırasında zayıflayan ve iletkenleşen yerlerinden suyun indirgenmesi (reaksiyon 4.1) olurken anodik aktif yerlerde 4.13-4.15 reaksiyonları gerçekleşebilir [74].



Katot yerlerindeki aktivitenin artması, bu bölgelerdeki lokal pH’ yı yükselterek 4.13-4.15 reaksiyonlarını sağa kaydırır ve anot yerlerinin çözünürlüğünü artırır. Katodik aktivitenin derecesine göre yüzeyde 4.14 ve 4.15 reaksiyonları belli bir pH’da dengededir. Bu pH’dan daha küçük değerlerde oluşan AlOOH gözenekli film ile lokal yerlerin pasifleşmesi sağlanır. Katodik aktivite daha da arttıkça 4.15

reaksiyonuna göre çukur içlerinde alüminyum AlO_2^- şeklinde çözünür. Çukur aktivitesi katodik reaksiyonların hızına bağlıdır. Birbiriyle dengede olan 4.14 ve 4.15 reaksiyonlarından pH'ın lokal değişimine bağlı,



dengesi kurulur. Hidrojen iyonunun indirgenerek (reaksiyon 4.5) ve/veya hidroksit ile nötürleşerek (Reaksiyon 4.18)harcanması, lokal yerlerde AlO_2^- şeklinde çözünmeyi hızlandırırken, sulu ortamda kurulan 4.17 dengesine göre tekrar AlOOH şeklindeki pasifleşme sağlanır.



Yani lokal bölgedeki reaksiyonlar sırasında pH değişmelerine doğrudan bağlı olan pasifleşme-çözünme dengeleri kurulur. Ara yüzey OH^- konsantrasyonunu arttıran koşullar sağlandığında 4.17 dengesi de sola kayacağından korozyon sırasındaki lokal anot yerlerindeki çözünmeler hızlanır (Resim 4.2).



Resim 4.2'de Sinterlenen numunelerde lokalize korozyon modeli önerildi.



Resim 4.2. Sinterlenen alüminyum yüzeyinde korozyon ortamındaki lokal oluşumlar

Havalı ortamda katodik yerlerdeki su ve hidrojen indirgenmesi yanı sıra oksijen indirgenmesi de (reaksiyon 4.11, 4.12) oksit filminin lokal yerlerindeki pasifleşmeyi arttırarak lokalize korozyonu yavaşlatır (Şekil 4.11-4.14, Çizelge 1).

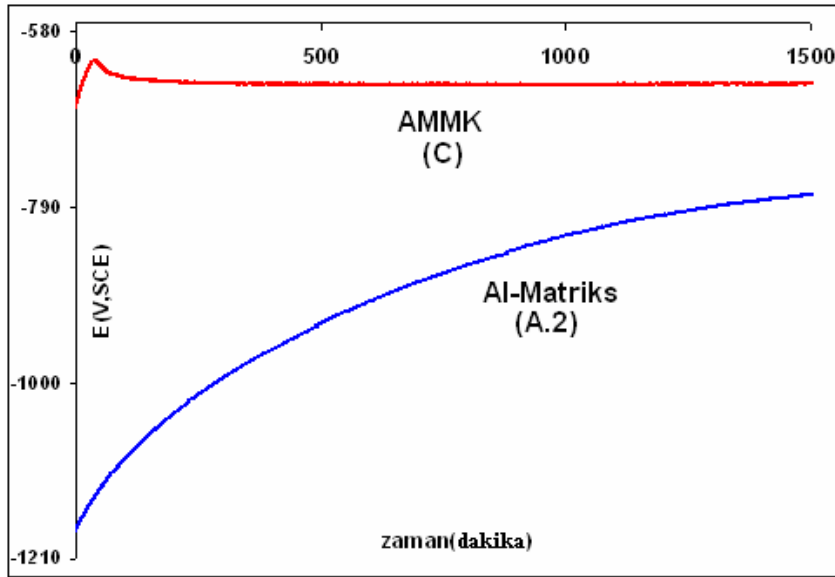
Korozyon ilerledikçe alüminyumun çözünmesi ile anot yerlerinde H^+ iyonlarının birikmesi 4.13-4.15 reaksiyonlarına göre anodik lokaliteyi artırır. Bu arada havalı ortamda oksijen indirgenme ürünü OH^- , difüzyon engeli olmayan yerlerde yüzeyi nötrleştirerek (reaksiyon 4.18) çözünmeyi baskılar ve anodik çukur oluşma eğilimini azaltır. Bu durum film oluşumunun çözünmeye oranla hızlanmasına yol açar. Anodik çukurların aktifleşmesi engellendiği için de seçimli klorür difüzyonu, oksijen konsantrasyon pili oluşumu ve otokatalitik çukur oluşum hızları yavaşlar; yüzeyde genel korozyon özelliği daha baskın hale gelir. Bu durum filmin giderek tıkanması, buna bağlı film kalınlaşmasının yavaşlaması ve oksit çözünmesinin kısıtlanması demektir. (Şekil 4.10, plato bölgesi). E-t eğrilerinin plato bölgesindeki titreşim gürültüleri de filmin lokal aktivitesinin veya kararlılığının bir ölçüsüdür.

Çukur içindeki aktivite devam ettiği sürece 4.16 dengesi sağa ve sola kaymaya devam eder. Sudan hidrojen gazı çıkışıyla OH^- veya alüminyumun anodik çözünmesine bağlı H^+ miktarına göre, ortamda ya AlO_2^- ya da $AlOOH$ baskın olmaya başlar. Lokal yerlerdeki pasiflik derecesi bu iki ürünün dengedeki oranına

göre belirlenir. Yüzeyin korozyonunu ise lokal yerlerin pasifleşmesi veya aktifleşmesi etkiler(Resim 4.2).

4.2.3. Alüminyum nano kompozitlerin korozyon özellikleri ve sinterleşme süresinin korozyona etkisi

Şekil 4.17’de genel bir bakış açısıyla nano partiküler bakır içermeyen Al-matris(A.2) ile farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan AMMK’ların ortalama(C) açık devre potansiyeleri karşılaştırıldı.



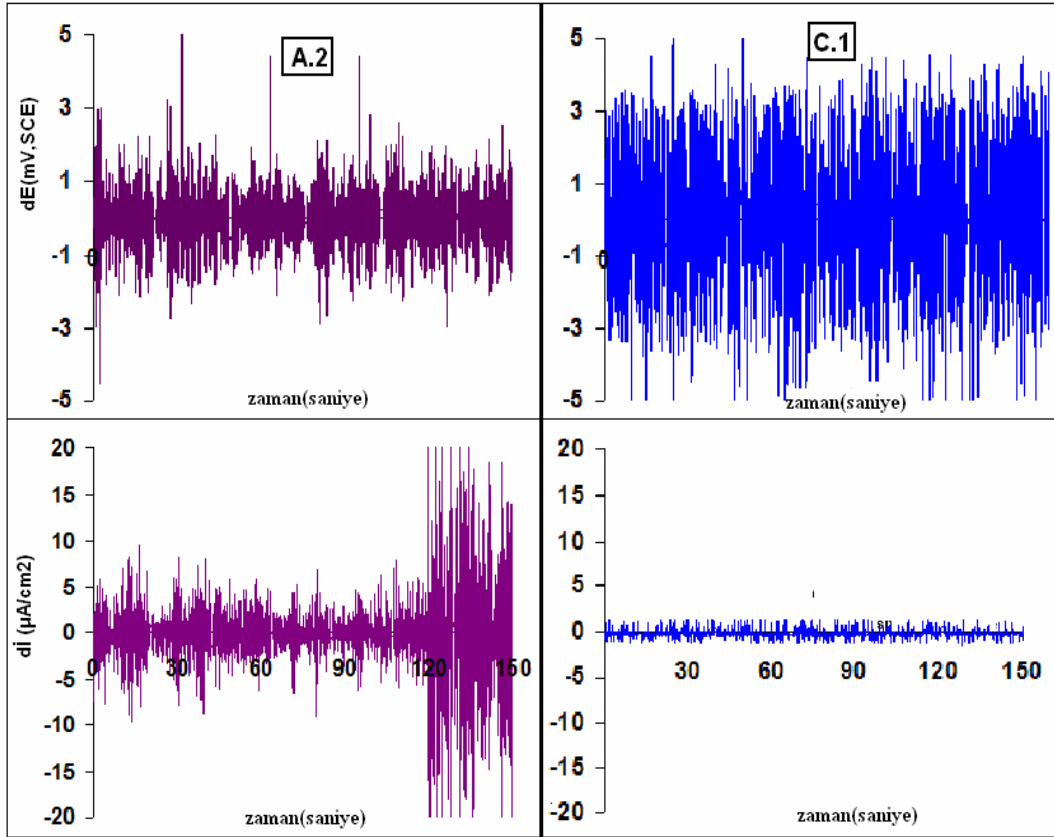
Şekil 4.17. Isıl işlem görmüş Al-Matris(A.2) ile farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan AMMK'ların ortalama(C) açık devre potansiyel değerleri

0,1M NaCl içeren korozif ortamda farklı sinterleşme sürelerinde hazırlanan AMMK ve Al-matrisin, ortalama ADP değeri karşılaştırıldığında her iki tür numunenin sulu korozyon ortamındaki oksit yapınması ve korozyon davranışlarının çok farklı olduğu açıkça görülebilir (Şekil 4.17). 25 dakikalık zaman içinde Al-matris(A.2) yavaş bir potansiyel yükselişi göstermekte ve giderek sabit bir değere ulaşmaktadır (Şekil 4.17). Bu süreç korozyonun film oluşum hızının(pasifleşme) çözünme hızından daha büyük olduğu ilk evresi ve yüzeydeki bu iki zıt eğilimin eşit hızda gelişmeye başladığı ikinci evresidir.

AMMK'larda ise 20-40 saniye gibi kısa bir zamanda potansiyel bir pik verdikten sonra pasifleşme tamamlanıp potansiyel dengesinin kurulduğu görüldü. E-t eğrisinin kısa bir zaman aralığında yükseliş ve düşüş göstermesi, öncelikle iki zıt eğilimi kısa zamanda dengeye getiren bir oluşuma ve daha sonra sabit kalması da bu dengenin sürekli olduğuna işaret eder. Bu durumda ara yüzey korozyon ürünlerinin otokatalitik korozyon etkisi yerine tamponlama etkisi olduğu ve AMMK'larda intermetalik katodik nano partiküllerin matrisle oluşturduğu ara yüzeylerdeki katodik reaksiyon ürünlerinin lokal bölgelerde pH'yı yükseltmesi nedeniyle hızlı pasifleşme olduğu düşünülebilir.

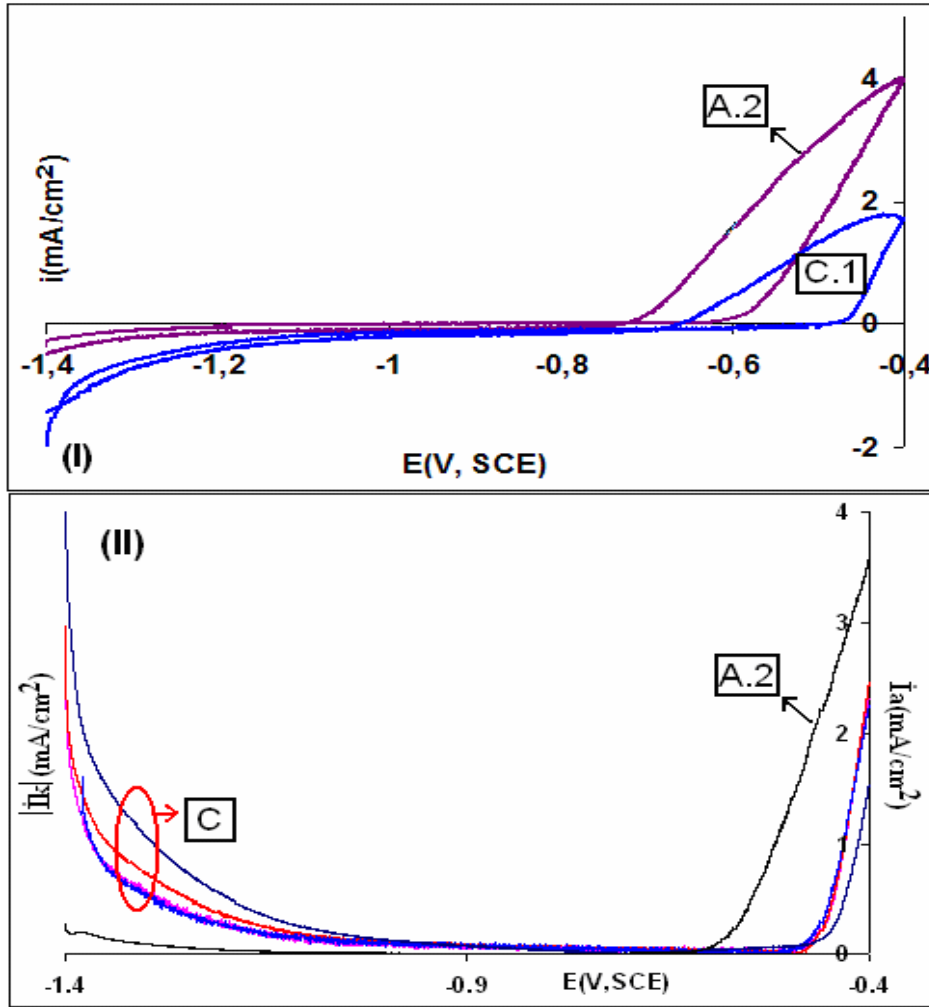
Şekil 4.18'de Al matris ve 15 dakika sinterlenen C.1 kompozitlerine ait tahribatsız küçük polarizasyonlar sırasında elde edilen akım ve potansiyel gürültülerinin karşılaştırılması yapıldı.

Kompozitin potansiyel gürültü genlikleri Al-matris numunesine göre oldukça yüksek olmasına rağmen akım gürültüsünün 10-15 kat azaldığı Şekil 4.18 de görülebilir. Bu durum, kompozitte lokalize eğilimin azalıp tamponlandığını ve ara yüzeylerin nispeten pasifleştiğini gösterir.



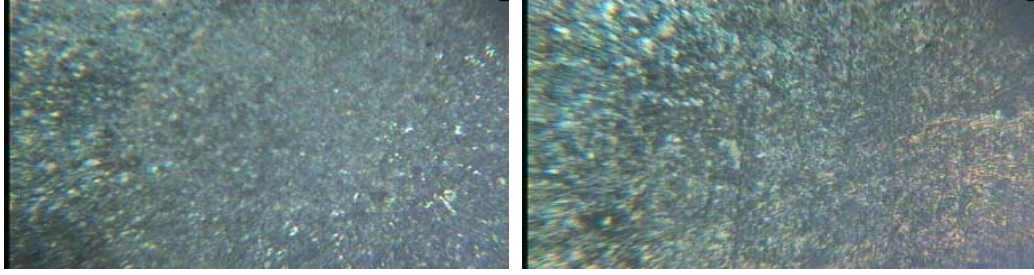
Şekil 4.18. Al matris ve 15 dakika sinterlenen C.1 kompozitlerine ait kısa polarizasyonlar sırasında elde edilen akım ve potansiyel gürültülerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.19' da aşırı polarizasyon koşullarında kompozit malzemeye ait transpasif potansiyel alüminyum matrise göre yaklaşık 140 mV, çukur oluşum potansiyeli ise 80mV daha pozitif kaymıştır. Ayrıca anodik polarizasyona ait akımların daha küçük değerler göstermesi, kompozitteki alüminyum matrisin yukarıda bahsedildiği şekilde bir pasifleşme eğiliminde olduğunun başka bir göstergesidir (Şekil 4.19). Şekil 4.19.II'de sinterlenen bütün numunelerin ortalama potansiyel duvarı grafikleri görülür. Bu grafiklerde de bütün nano kompozitlerin ortak özellik göstererek potansiyel duvarının anodik yöne kayarak genişlettiği görülebilir.



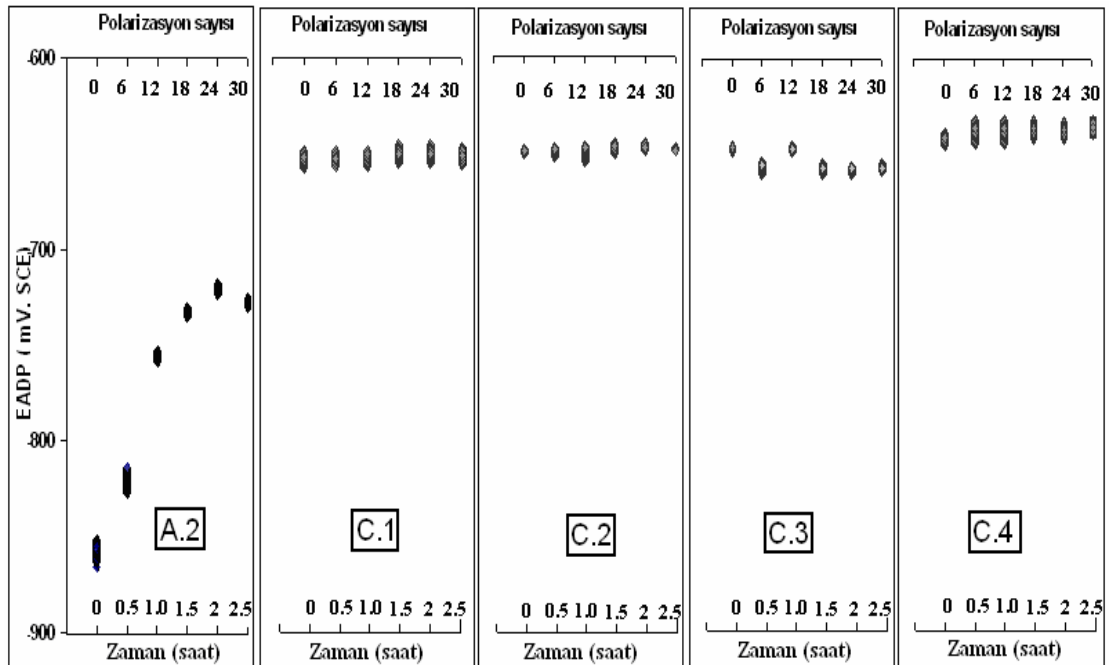
Şekil 4.19. A.2 ve 15 dakika sinterlenen C.1 kompozitlerinin 0,1M NaCl ortamında -1,4 ile -0,4V potansiyelleri arasında 1mV/s tarama hızı ile polarize edilmesi sonucu elde edilen eğriler(I) ve A.2 ile bütün AMMK'ların(C) potansiyel duvar grafikleri(II).

Şekil 4.19'daki polarizasyon öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri Resim 4.1(A.2) ve Resim 4.3(C.1)'de görülebilir. C.1(AMMK) numunesinde polarizasyon sonrası önemli bir değişim görülmediği halde A.2 numunesindeki belirgin oyuklar lokalize korozyonun derecesini gösterir.



Resim 4.3. C.1(AMMK) numunesinin -1,4 ile 0,4V arasında polarizasyon uygulaması öncesi ve sonrasında alınan (x100) optik mikroskop yüzey görüntüleri

Bölüm 3.4'ün 1. aşamasında anlatıldığı şekilde korozyon ortamında 30 dakika bekletilmesinden sonra (oksit olgunlaşma aşaması) her bir numunenin zaman içerisinde potansiyelinin nasıl değişeceğini hızlandırarak görmek amacıyla yapılan deneylerde her bir 6'şar küçük polarizasyon sonucunda alınan A.2 ve AMMK'ların açık devre potansiyel değerlerinin polarizasyon sayısına göre değişim ve dağılımları Şekil 4.20'den görülebilir.

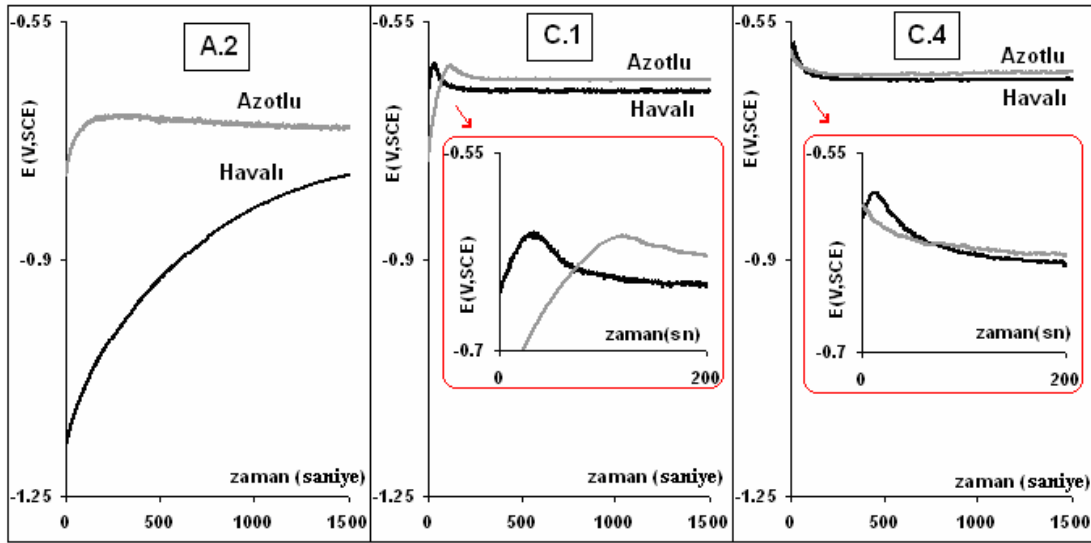


Şekil 4.20. Sinterlenen A.2 numunesi ile farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan AMMK'ların küçük polarizasyon uyarıları karşısında gösterdikleri açık devre potansiyel dağılımları.

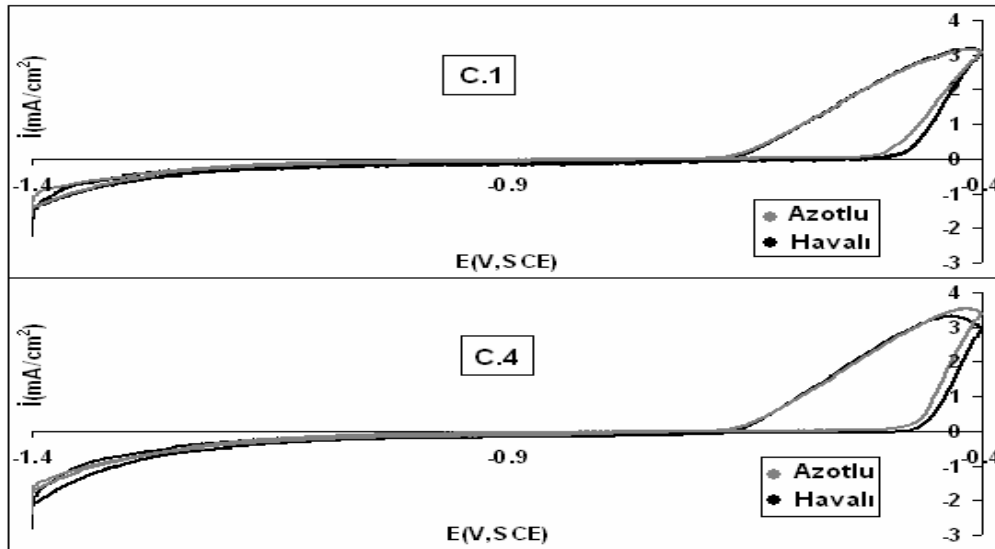
Bu dağılımlar incelendiğinde farklı sinterleme sürelerinde hazırlanan ve küçük polarizasyonlarla yavaşça korozyona zorlanan AMMK ların potansiyelleri birbirine oldukça yakın olup polarizasyon sayısına bağlı önemli bir fark göstermediği tespit edilmiştir. Al-matriste(A.2) ise potansiyel değerleri 24.polarizasyona kadar yükselip daha sonra azalmaya başlamıştır. Bu, A.2 numunesine uygulanan 24 küçük elektrokimyasal uyarının malzemenin korozyonunu hızlanarak aktif çözünmenin başlamasına yeterli olduğunu fakat nano kompozitlerde bu uyarılara rağmen aktif çözünmenin engellendiğini göstermektedir.

Şekil 4.21’de işlem görmemiş alüminyumun ve farklı sürelerde(15 ve 60 dakika) sinterlenen AMMK’ ların havalı ve havasız ortamda elde edilen açık devre potansiyelleri görülmektedir.

Şekil 4.21’e göre Bölüm 4.2’de anlatıldığı gibi (A.2) numunelerinde havalı ve azotlu ortamlardaki açık devre potansiyelleri birbirinden oldukça farklı olup serbest korozyon koşullarında azot atmosferindeki potansiyeller daha pozitifdir. Ayrıca yukarıda bahsedildiği gibi her iki ortam için korozyon mekanizması da farklıdır. Bu durum sinterlenen alüminyumlarda diğer korozyon risklerinin yanı sıra lokalize korozyon bakımından oldukça tehlikeli oksijen konsantrasyon pili oluşumuna işaret etmektedir. AMMK’larda ise her iki ortam potansiyelinin daha soy değerlere yükseldiği ve azotlu havalı ortam potansiyel farkının azalarak kaybolduğu Şekil 4.21’de görülmektedir. Bu korozyon ortamında alüminyum nano kompozitlerde oksijen konsantrasyon pili oluşumuna izin vermeyen bir yapılanma olduğunu göstermektedir.



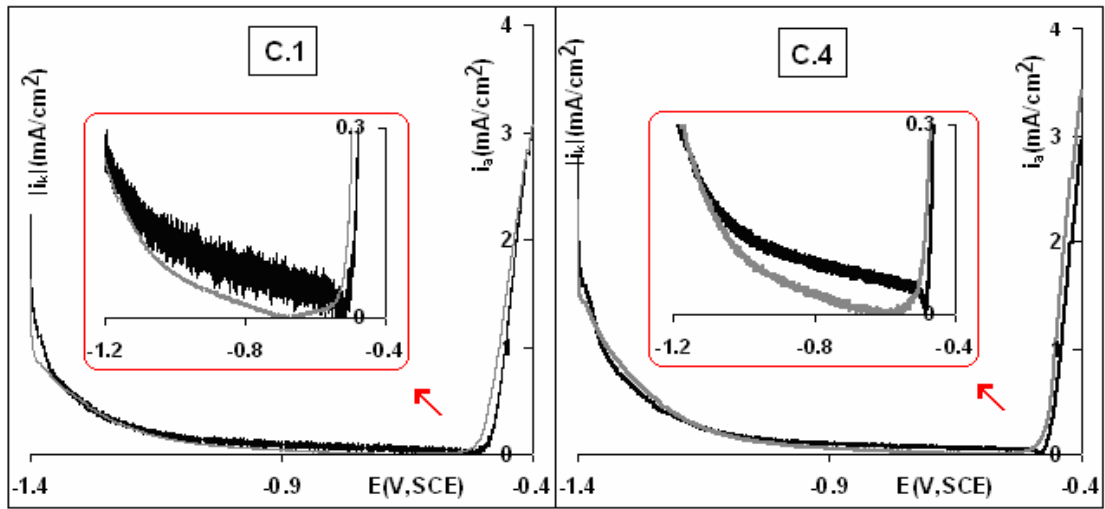
Şekil 4.21. Sinterlenmiş A.2 numunesi ile 15 ve 60 dakika sinterlenmiş (C.1 ve C.4) AMMK kompozitlerin havalı ve havasız ortamda 25 dakika sürede elde edilen açık devre potansiyel değerleri.



Şekil 4.22. 15 ve 60 dakika sinterlenmiş (C.1 ve C.4) AMMK nano kompozitlerin havalı ve havasız ortamlarda -1,4 ile -0,4V potansiyelleri arasında elde edilen polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.21 ile Şekil 4.22’de ölçöklenen şekli ile AMMK polarizasyon eğrilerinde ve E-t eğrilerinde önemli bir farklılık görölmemektedir. Ancak Şekil 4.22 daha küçük ölçekte grafiklendirilip (Şekil 4.23), potansiyel ve akım güröltüleri belirlendiğinde(Şekil 4.24) havalı ortamda oksijenin nanokompozitlerin ara yüzey

pasifleşmesinde olumlu etki yaptığı görülmektedir. Bu durum Bölüm 4.3.2’de AMMK korozyon reaksiyon mekanizması ve Resim 4.4 ara yüzey modeli ile açıklanmıştır.



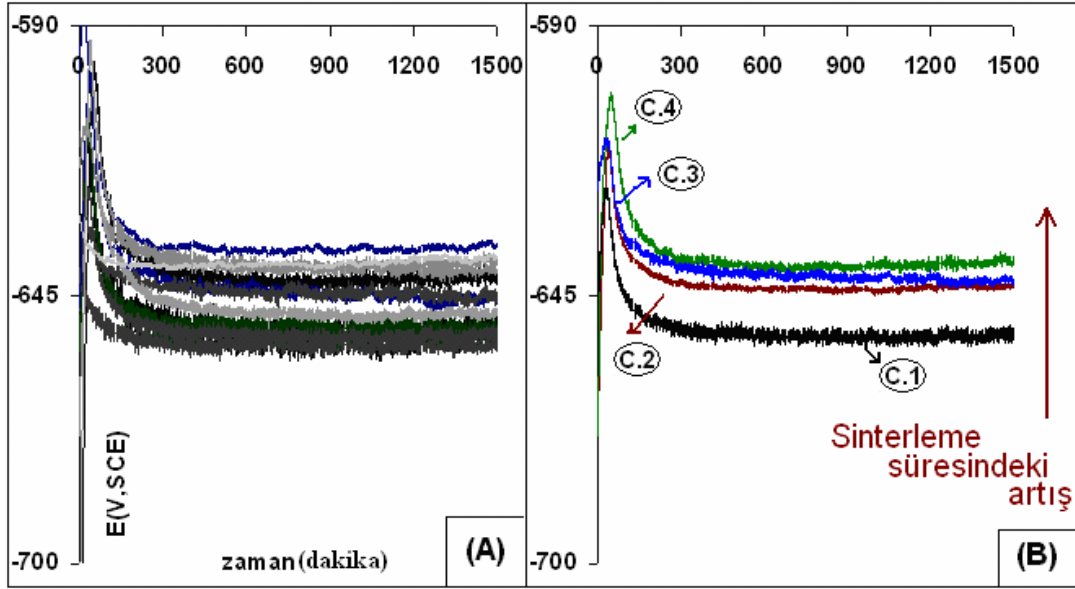
Şekil 4.23. Şekil 4.22’deki polarizasyon eğrilerinin potansiyel duvarı şeklinde düzenlenmesi hali.

Şekil 4.23’de C.1 ve C.4 numunelerinin havalı ve havasız ortam polarizasyon eğrileri büyük ölçekte özdeş gibi görünmelerine rağmen, küçük ölçekli incelendiklerinde önemli farklar göstermektedir. Eğriler havasız ortamlarda A.2 numuneleri gibi tamamen katodik pasifleşme bölgesi gösterip anodik pasiflik bölgesinin kaybolduğu; havalı ortamlarda ise pasif bölge E-i titreşim gürültülerinin azalarak anodik pasiflik bölgesinin genişlediği görülmektedir. Bu durum, oksijenin(Reaksiyon 4.11, 4.12) polarizasyon akımlarını ve potansiyel duvarını etkilemeyip ara yüzeylerdeki lokal aktiviteyi azaltan tampon etkisini artırdığı düşünülmektedir (Reaksiyon 4.27).

4.2.4. 1000 °C de hazırlanmış AMMK’ların korozyon özelliklerinin sinterleşme süresine bağlı olarak değerlendirilmesi.

Çalışmanın bu bölümünde 1000°C’de 15(C.1), 30(C.2), 45(C.3) ve 60(C.4) dakika olmak üzere farklı sürelerde 700MPa soğuk pres ile 400MPa sıcak pres uygulanarak

sinterlenen AMMK numunelerin korozyon özellikleri sinterleşme süresine bağlı olarak incelendi ve sinterlenen alüminyum matris ile farkları tartışıldı.



Şekil 4.24. Farklı sinterlenme sürelerinde hazırlanan bütün AMMK' ların toplu(A) ve her birinin ortalama(B) 25 dakikalık açık devre değerleri

Ölçümler kompozitin bileşenlerinin ve yüzey özelliklerinin farklı katmanlar için değişebileceği düşünülerek her numuneye ait en az üçer farklı katman için tekrarlandı. Şekil 4.24'de her bir numunenin farklı katmanları için alınan açık devre değerleri(A) ile bu eğrilerin ortalaması görülmektedir(B).

Şekil 4.24(B) incelendiğinde numunelerin sinterlenme süresi arttıkça açık devre potansiyel değerlerinde de 25-30mV potansiyel aralığında değişen bir artış görüldü. Otuz dakikalık sinterlenme süresinden sonra numuneler arasındaki sinterleme süresine bağlı bu potansiyel artışındaki farkların kaybolduğu gözlemlendi.

Sinterleme süresinin artışı ile kompozitte intermetalik katodik CuAl_2 partikül dağılım yoğunluğu artarken ara yüzeylerde katodik partikül/ matris oranının da genelde arttığı öngörülebilir. Matristeki katodik partikül dağılımının ve miktarının artması ara yüzeylerdeki anodik çözünmelere yol açan pH düşmelerini azaltarak bu bölgeleri katodik aktif yerler haline getirir. Bu durum potansiyelde artışlara sebep olur. Şekil

4.24'de eğrilerde başlangıçtaki hızlı yükseliş, buna işaret eder. Ancak katodik reaksiyonlar gereğinden fazla olduğunda ise oksit filminin amfoterik tabiatından kaynaklanan katodik çözünmeler başlar. Bu durum E-t eğrilerindeki yükselişten sonraki hızlı düşüş ile kendini gösterir. Potansiyel bu hızlı gelişen pikden sonra belli titreşim genlikleri göstererek sabit olarak devam eder (Şekil 4.24) ve hatta bu potansiyeller çoğunlukla, yüzeye ardı ardına uygulanan küçük elektrokimyasal polarizasyon uyarıları karşısında (Bölüm3.2) bile önemli bir değişim göstermez (Şekil 4.20).

Korozyon testlerine göre bu durumun, değişken pH gösteren ara yüzeylerdeki katodik korozyon ürünleri $AlOOH$ ve AlO_2^- 'in oluşturduğu tamponlama etkisi ile ilişkili olduğu düşünüldü. AMMK'larda ara yüzeylerdeki tamponlama etkisi ile korozyonu hızlandıran pH'nın, aşırı yükseliş ve düşüşlerin engellenerek otokatalitik yürüyen tehlikeli anodik lokal korozyonun baskılandığı önerildi. Önerilen korozyon reaksiyonları Bölüm 4.3.2'de ayrıntılı olarak gösterilip ara yüzey korozyon mekanizması modellendi. Mekanizmaya göre, potansiyelin titreşim genliğindeki yükseliş, ara yüzey ve matris yüzeyi arasında öncelikle korozyon aktivitesi farkına, potansiyeldeki yükseliş ise matristeki katodik alanları belirleyen sinterleme süresine bağlı olarak değişir.

Bölüm 4.3.2'de önerilen mekanizmaya göre ara yüzey korozyon ürünleri $AlOOH$ ve AlO_2^- 'in tamponladığı korozyon özellikleri, sinterleme koşulları ile doğrudan ilişkilidir

Katodik aktivitenin artması durumunda 4.24 dengesine göre yani OH^- konsantrasyonu arttığında, denge pasifleşme yönüne sağa kayarken pH'nın daha fazla yükselmesi ile sola kayar ve ara yüzeylerde AlO_2^- şeklinde çözünmeler olur. Bu reaksiyonlar korozyon ürünlerinin oluşturduğu tamponlama etkisi ile daha fazla ilerleyemez ve ileri derecede çözünme ve pasifleşme kısıtlanmış olur. Bu durum potansiyel gürültüleri ile ortaya çıkar Ara yüzeydeki çözünme ve pasifleşmenin denge konsantrasyonları ara yüzey ve ara yüzeydeki katodik bölge alanlarının

büyüklüğüne göre değişim gösterir. Bu durum 4.24 dengesindeki korozyon ürünlerinin miktarını değiştirir.

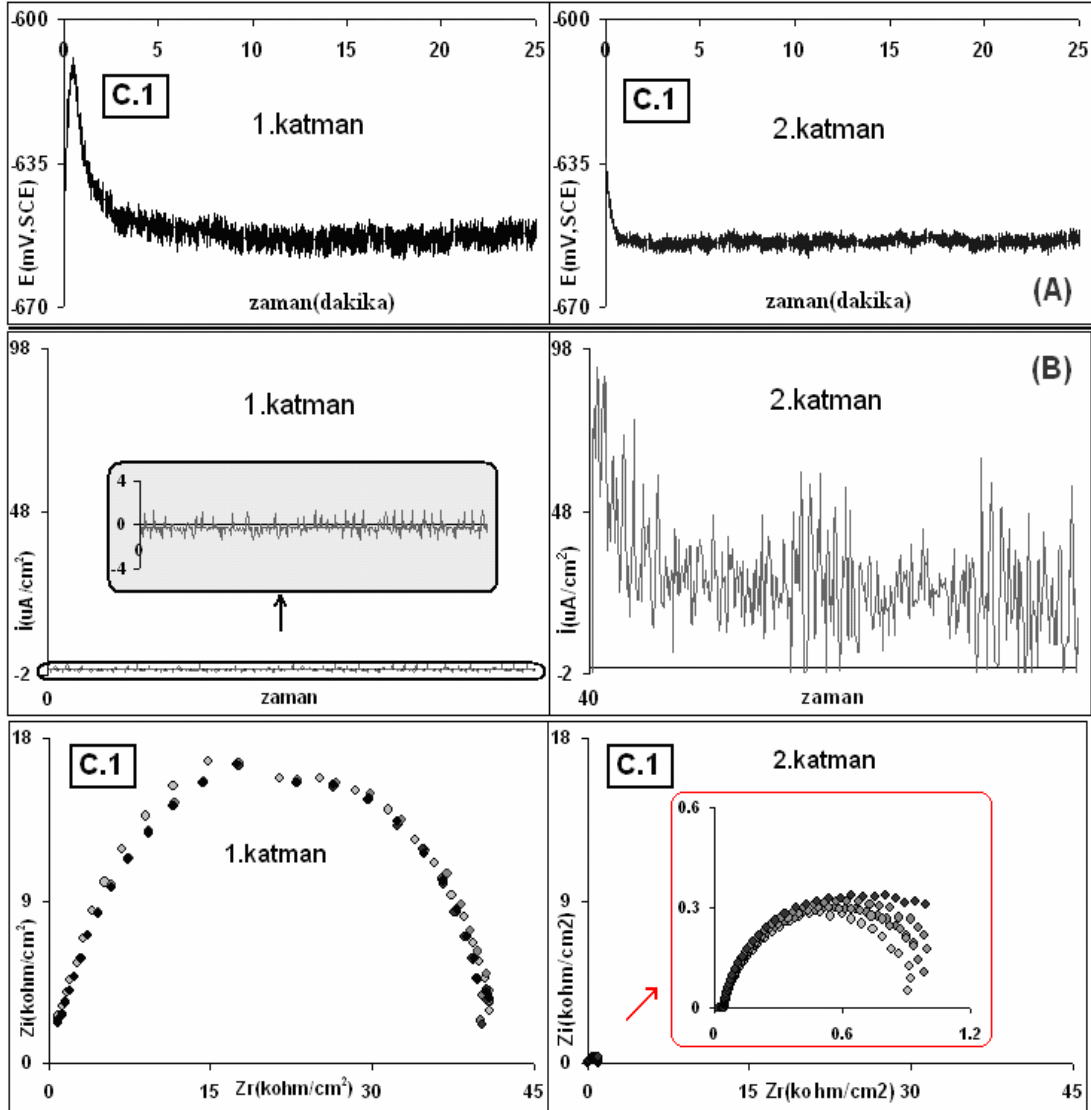
Sinteleşme süresinin artmasına bağlı ara yüzey alanı ve sayısı nispeten büyük olan kompozitlerde ara yüzeylerden başlayan katodik aktivitenin artması, matrisin dış yüzeyinde daha büyük bir pasifleşmeye ve dirençli film oluşumuna sebep olur. Bu durumda yüzey morfolojisine bağlı olarak 4.24 dengesinin sola kaymasına; partikül ara yüzeylerinin malzemenin genel yüzeyine karşı küçük katot-büyük anot etkisi yapmasına yol açar. Ara yüzeyleri aktifleşirken malzeme yüzeyindeki oksit filmi kalınlaşır. ADP değerleri yükselir. Ara yüzeylerle matris yüzeyleri arasındaki aktivite farkına bağlı olarak da potansiyel gürültüleri artar. Şekil 4.24’de potansiyelin sinterleme süresine bağlı yükselmesi ve gürültünün artması, bu durumdan kaynaklanır. Oksijen indirgenmesi ile yüzey pasifleşmesi hızlanınca da ara yüzeylerdeki pasifleşme de sağlanabilir. Şekil 4.26’da havalı ortamdaki ideal empedans halkaları böyle bir koşuldaki kesiksiz film oluşumuna bağlanabilir.

4.2.5 Alüminyum nano kompozitlerin hazırlanma şekline göre korozyon özellikleri.

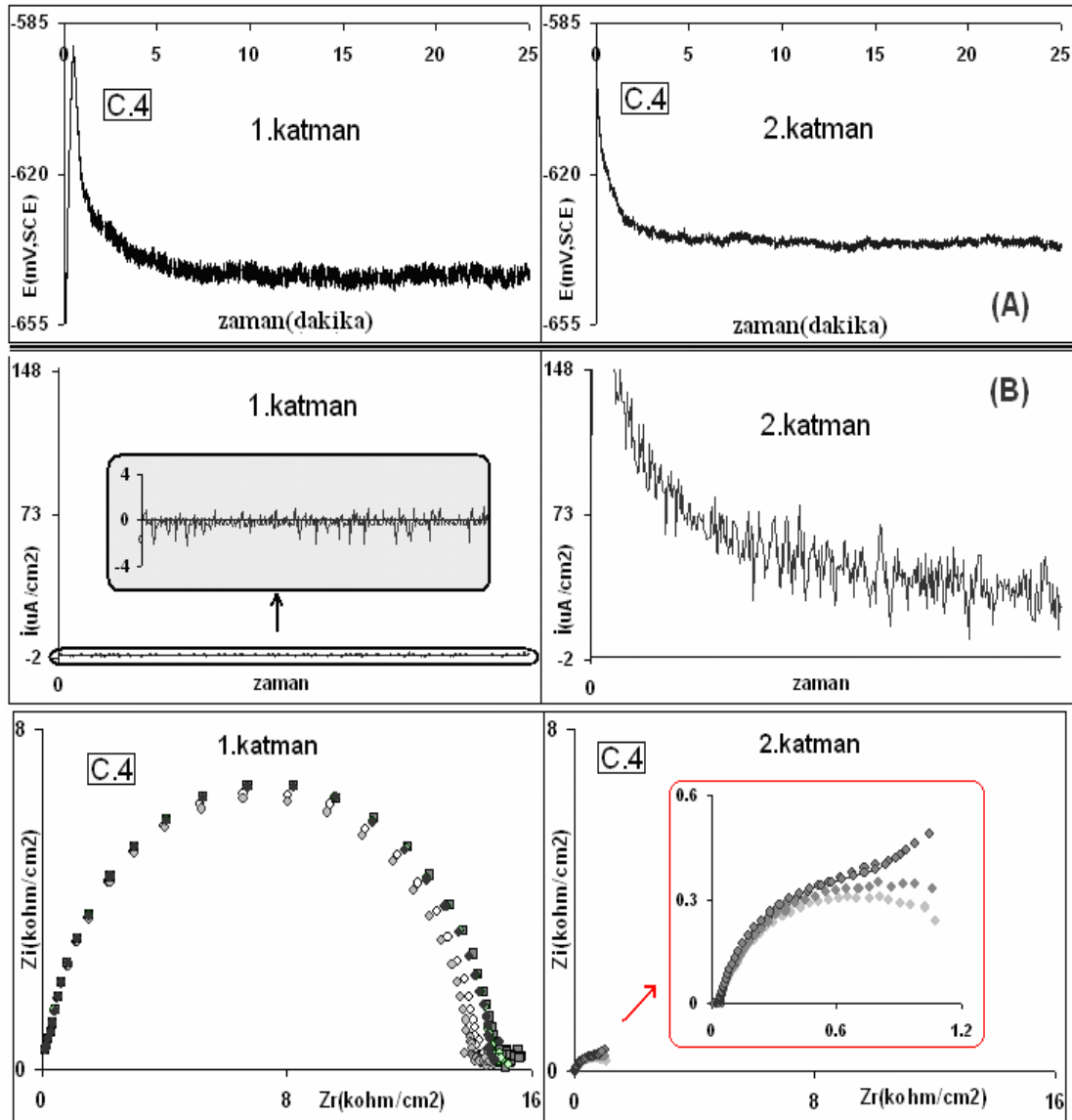
Nanokompozitin sinterleme koşulları, matristeki intermetalik partiküllerin büyüklüğünü ve dağılım yoğunluğunu belirler. Kompozitin pariküler boyutları, heterojen veya homojen yapısı, aynı bir malzemenin korozyon özelliğini kompozit dokusunun katmanları boyunca değiştirebileceği düşünülerek farklı katmanlar için malzeme korozyonu incelendi (Şekil 4.25- 4.28).

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’ ya göre potansiyel gürültüsünün ve direncinin nispeten büyük olduğu C.1 ve C.4 numunelerinin birinci katmanlarında yüzeyden geçen akım miktarı küçüktür. Aynı numunelerin ikinci katman deneylerinde potansiyel gürültüsü ve direnç küçülmüş ve ADP’de yüzeyden geçen akımlar ise önemli ölçüde büyümüştür. Yani aynı kompozitteki farklı katmanlar ait elektrokimyasal davranışlar, farklı numunelere aitmiş gibi değişik özellikler gösterirken farklı sinterleme

koşulunda hazırlanan numunelerin bazı katmanları da aynı numuneye aitmiş gibi davrandı(Şekil 4.25- 4.27).



Şekil 4.25. Sinterleme koşullarında 15 dakika(C.1) bekletilen kompozitin farklı iki yüzey katmanına ait 0,1M NaCl ortamındaki açık devre potansiyel değerleri(I), açık devre potansiyellerinde gözlenen serbest korozyon akımları (II) ve empedans(III) değerleri

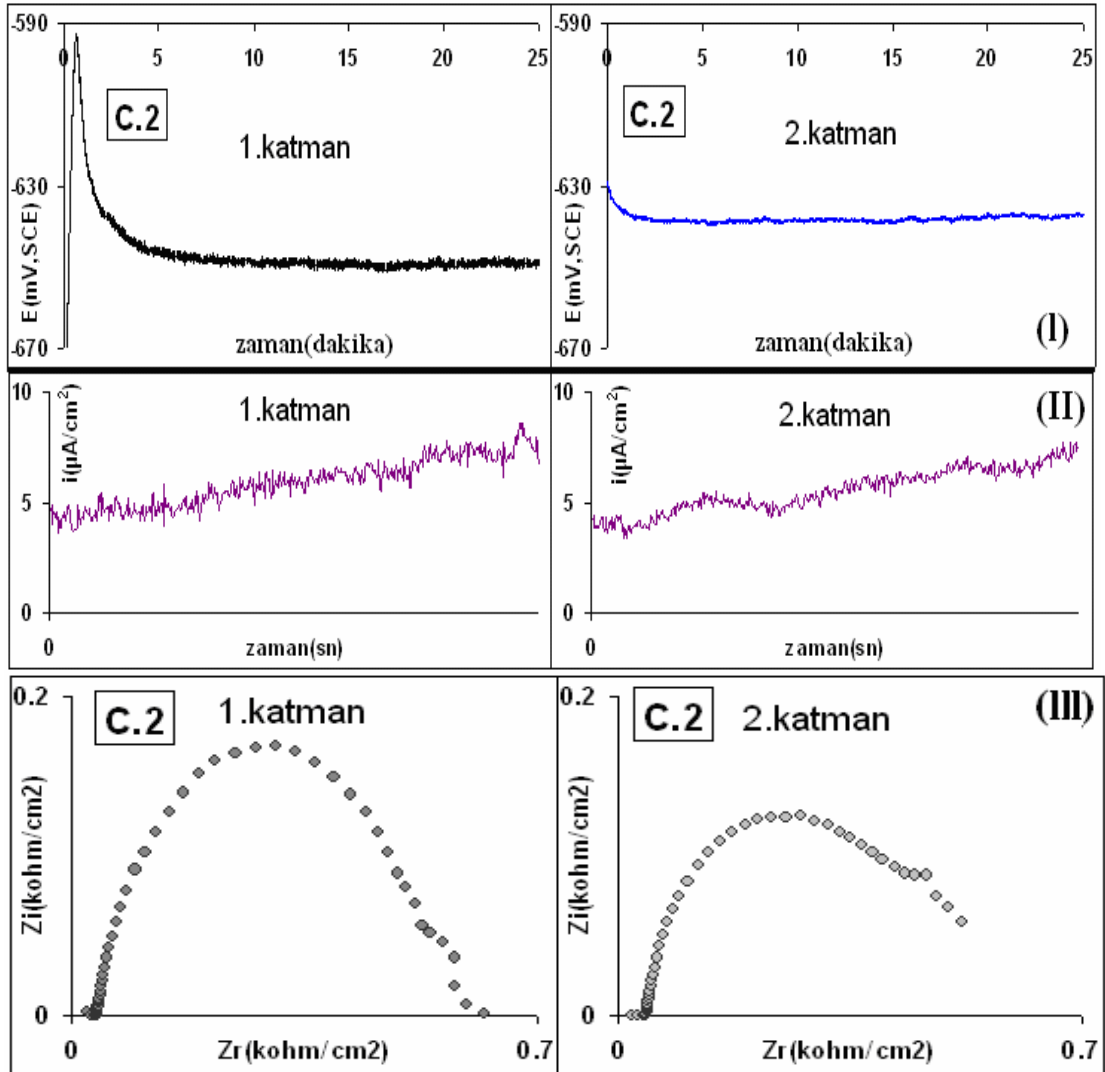


Şekil 4.26. Sinterleme koşullarında 60 dakika(C.4) bekletilen kompozitin farklı iki yüzey katmanına ait 0,1M NaCl ortamındaki açık devre potansiyel değerleri(I), açık devre potansiyellerinde gözlenen serbest korozyon akımları (II) ve empedans(III) değerleri

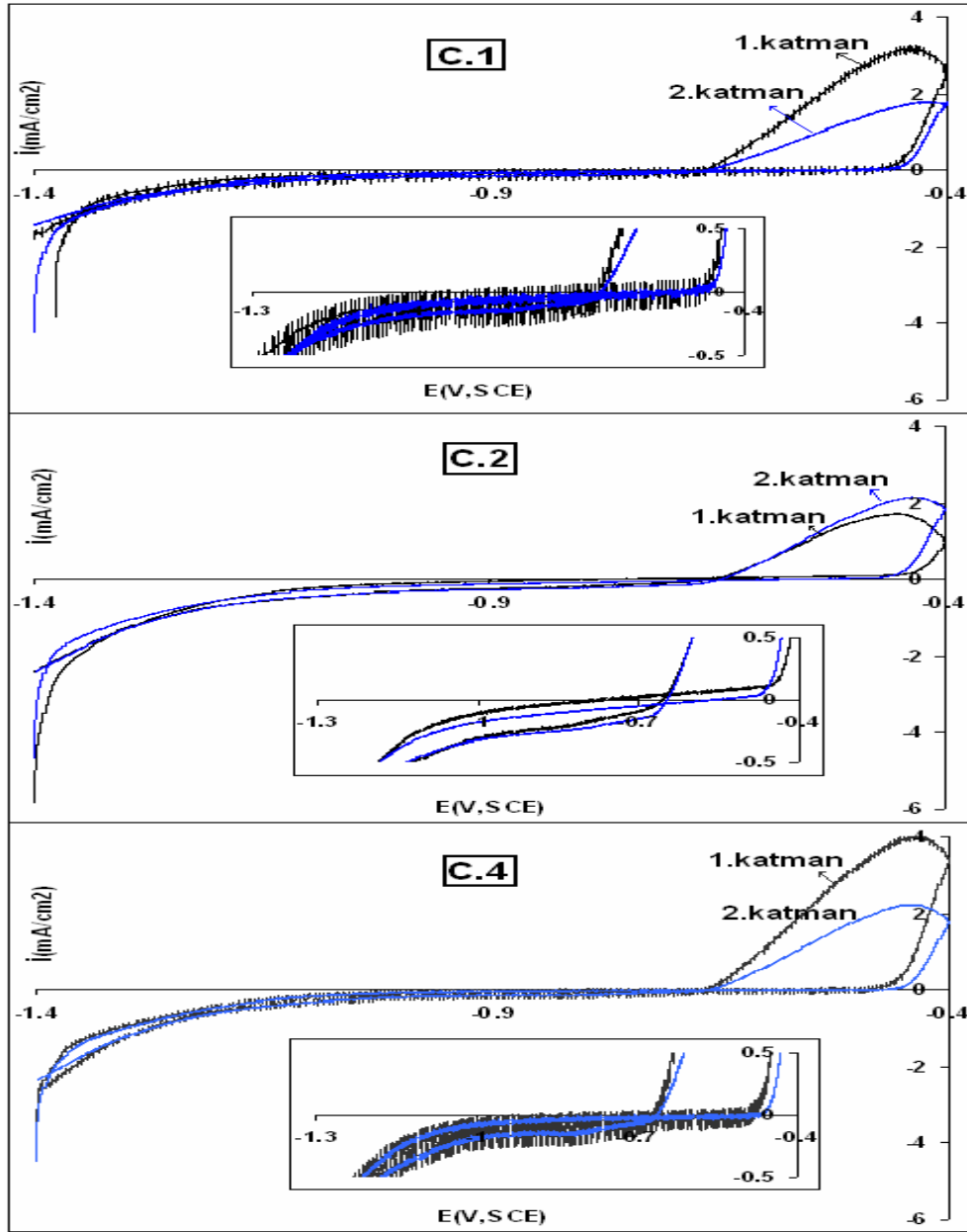
30 dakika sinterlenen C.2 kompoziti korozyon ortamındaki elektrokimyasal davranışlarında katmanlara göre önemli bir değişme göstermeyip(Şekil 4.27), aşırı polarizasyon eğrilerinde de bu özelliğini devam ettirdi (Şekil 4.28). C.2 numunesinde elektrokimyasal gürültülerin önemli ölçüde azalması yüzeyin en kararlı ve nötr durumda olup lokalize korozyon karakterinin azaldığını gösterir. Buna göre diğer numunelerdeki heterojen yapı C.2 numunesinde kaybolarak C.2'nin üretilen diğer

kompozit tiplerine göre en az korozyon aktivitesine sahip olduğu belirlendi (Şekil 4.28). Buna göre C.2 kompozit dokusunun katmanlar boyunca nisbeten daha homojen dağıldığı öngörüldü.

Yukarıdaki testler sonrasında C.1 ve C.4 için her bir numunenin aynı katmanlarında ve yüzey yenilenmeksizin uygulanan aşırı polarizasyon testlerinde küçük direnç gösteren daha aktif ikinci katmanlarda aşırı polarizasyondan sonra korozyonun yavaşladığı, nispeten yüksek direnç gösteren birinci katmanlarda ise korozyon aktivitesinin arttığı görüldü(Şekil 4.28, Çizelge 4.2). Bu durumun 2.katmanlarda katodik polarizasyon sırasında ara yüzey tampon dengesini sağa kaydırarak pasifleşmeyi artıran bir pH seviyesi sağlandığı (Bölüm 4.3.2), 1.katmanlardaki pasifleşmiş nötr yüzeylerin ise katodik polarizasyon sırasındaki pH'ının aşırı yükselmesi ile oksit filminin bazik çözünmesinin hızlandığı düşünöldü.



Şekil 4.27. Sinterleme koşullarında 30 dakika bekletilen C.2 kompozitinin farklı iki yüzey katmanına ait 0,1M NaCl ortamındaki açık devre potansiyel değerleri(I) açık devre potansiyellerinde gözlenen serbest korozyon akımları (II) ve empedans(III) değerleri



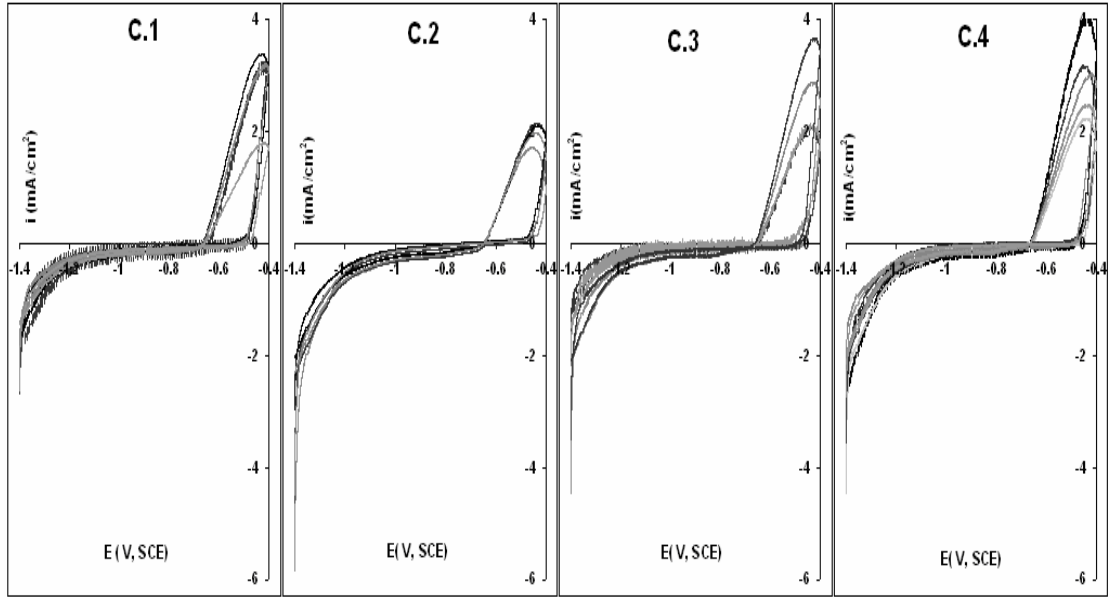
Şekil 4.28. 15(C.1), 30(C.2) ve 60(C.4) dakika sinterlenen kompozitlerin farklı iki yüzey katmanına ait ve Şekil 4.25'deki tahribatsız işlemler sonunda edilen polarizasyon eğrileri.

Farklı sinterleşme koşullarına göre nanokompozitte intermetalik partikül ve ara yüzey boyutlarının farklı katmanlardaki dağılıma yoğunluklarına bağlı olarak korozyon özelliklerinin değiştiği, bu bakımdan en az fark gösteren numunenin 30 dakika boyunca sinterlenen C.2 numunesi olduğu belirlendi (Şekil 4.28 C.2, Çizelge 4.2).

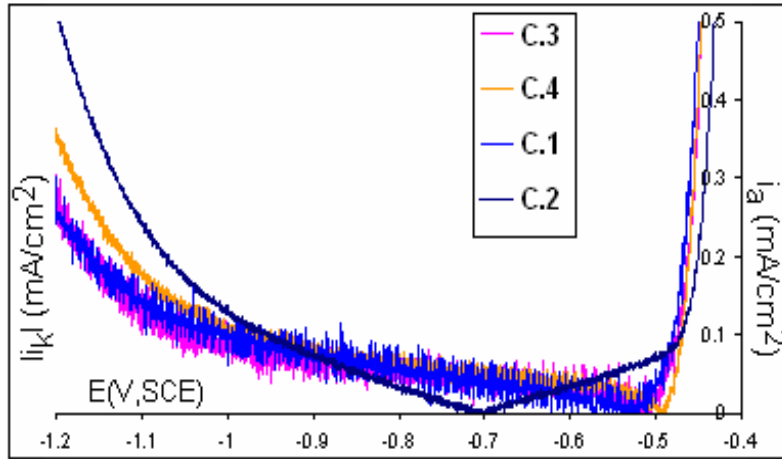
Çizelge 4.2. 15, 30 ve 60 dakika sinterlenen sırasıyla C.1, C.2 ve C.4 numunelerinin polarizasyon eğrilerinden(Şekil 4.29) elde edilen parametreler.

Numune türü	katman	$E(i=0)$	$E_{t,p}$	\dot{I}_a (max)	\dot{I}_k (max)	$E_{Ç.O.P}$
C.1	1.katman	-0,668	-0,451	2,59	-3,83	-0,677
	2.katman	-0,664	-0,437	1,79	-3,55	-0,669
C.2	1.katman	-0,657	-0,421	0,97	-5,83	-0,646
	2.katman	-0,647	-0,443	1,84	-4,65	-0,652
C.4	1.katman	-0,666	-0,453	3,39	-4,13	-0,670
	2.katman	-0,661	-0,437	1,77	-4,45	-0,665

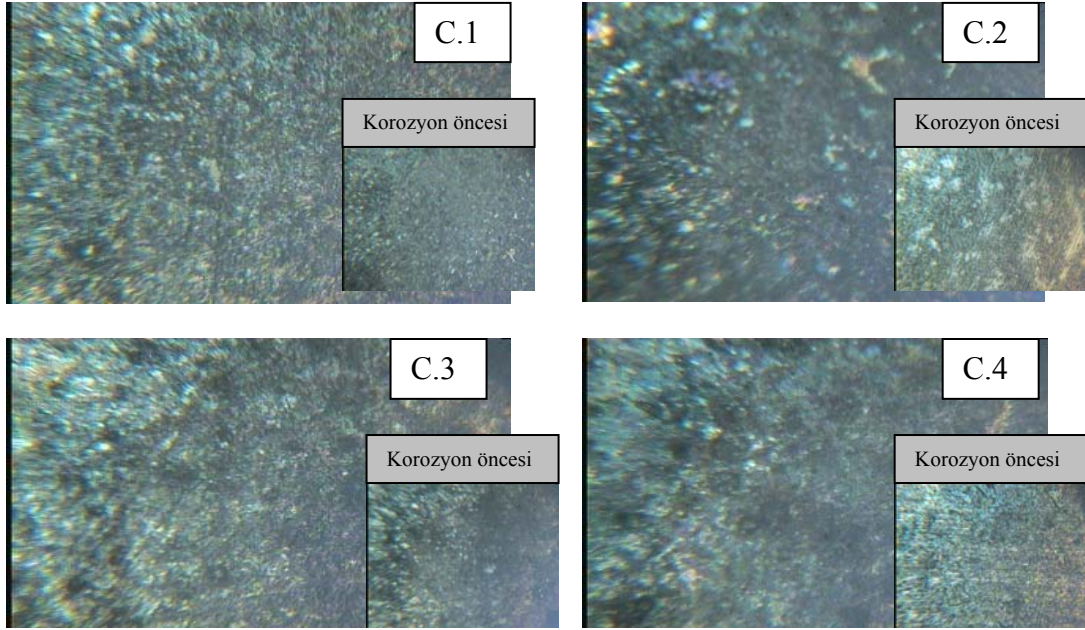
Farklı sinterleme koşullarında üretilen numunelere ait polarizasyon eğrileri kıyaslandığında (Şekil 4.29, Şekil 4.30), en küçük anodik akım veren ve küçük titreşimli polarizasyon eğrilerinin C.2 numunesine ait olduğu görüldü. Ayrıca C.2 numunesinin çukur oluşum potansiyeli($E_{Ç.O.P}$) ve transpasif potansiyel($E_{t,p}$) değerleri diğerlerinden daha pozitif olup farklı olarak katodik pasiflik bölgesi ile beraber anodik pasiflik bölgesi de gösterir ve pasiflik akımları da diğerlerinden daha küçüktür. Buna göre hazırlanan numuneler arasında 1000°C'de ve 700mPa basınç altında 30 dakikalık sinterleme işlemi, nano kompozitin homojenliği ve korozyon direnci bakımından en elverişli koşulu sağladı. Kompozitlerin 100 büyütme çekilen optik mikroskop görüntülerinde de korozyon sonrası en hasar görmeyen yüzeyin C.2 numunesinde olduğu görüldü (Resim 4.4). Bu numunenin hazırlanış koşullarının en uygun olduğu Bölüm 4.1'deki dağlanmış mikroyapı görüntülerinden de anlaşılmaktadır (Şekil 4.8-4.10).



Şekil 4.29. Sinterleme koşullarında sırası ile 15(C.1), 30(C.2), 45(C.3) ve 60(C.4) dakika bekletilen kompozitlerin farklı iki yüzey katmanına ait -1,4 ile -0,4 V potansiyelleri arasında polarize edilmeleri ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.30. Şekil 4. 29'daki her bir kompozit tipine ait ortalama polarizasyon eğrilerinin potansiyel duvarı halinde karşılaştırılması.



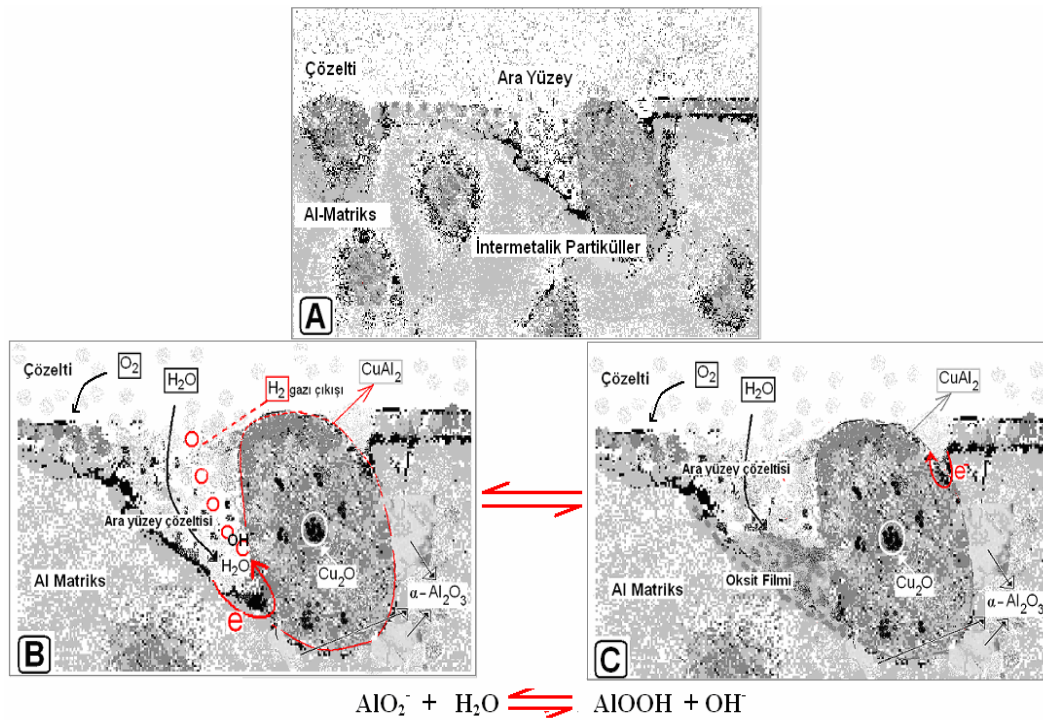
Resim 4.4. 1000°C de 15(C.1), 30(C.2), 45(C.3), 60(C.4) dakika sinterlenen numunelerin aşırı polarizasyon öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri(x100)

Sonuç olarak 1000°C’de, 700MPa soğuk pres ve 400MPa koşullarında elde edilen Al-CuO kompozitleri içinde korozyon direnci en yüksek olan 30 dakika sinterleştirilen C.2 numunesidir. Bu numunede ara yüzeyler matrisin iç kısımlarında gelişmemiş ve daha yüzeysel kalmıştır.

4.2.6. Alüminyum nano kompozitlerin katodik korozyon mekanizması

AMMK’larda (C.1-C.4) oksit filminin kesikli olduğu alüminyum matris $CuAl_2$ partikül ara yüzeylerinde başlayarak meydana gelen lokal korozyon, elektrokimyasal gürültü ölçümlerinden açıkça anlaşılabilir.

Bu bölümde Resim 4.4’de alüminyum metal matris nano kompozitlerdeki ara yüzeyden başlayan korozyon süreci modellendi ve 4.19-4.27 reaksiyonları ile korozyon mekanizması önerildi.



Resim 4.5. Alüminyum metal matris kompozitlerde sinterleme sonucu oluşan intermetalik katodik partiküller ve korozyon ortamındaki ara yüzeyde gerçekleşen aktivitelerin modellenmesi

Alüminyum metal matris kompozitlerde aktifleşen bir ara yüzeyin CuAl_2 katodik partikül tarafındaki su veya hidrojen indirgenmesi, ara yüzeyin alüminyum matris tarafından gelen elektronlarla sağlanır (Resim 4.4). Katodik partikül tarafında mikro ortam pH'sını kontrol eden 4.19 veya 4.20 indirgenme reaksiyonları gerçekleşirken indirgenen hidrojen öncelikle ara yüzeyin katodik CuAl_2 yerlerine adsorbe olur.



4.19 ve 4.20 reaksiyonlarından oluşan adsorbe hidrojen atomu H_{ad} ile su ile beraber ara yüzeyin katot yerlerinden H_2 gazı çıkışı gerçekleşirken difüzyonun engellenmediği en yakın alüminyum anot yerlerinde 4.22 reaksiyonuna göre kararsız $AlOH$ oluşumuna yol açar. Bu ara yüzeye sızan suyla ara yüzeyin alüminyum yerlerinde 4.23 reaksiyonuna göre H_2 gazı çıkışı ile beraber gözenek $AlOOH$ filmini yapılandırabilir.



pH' ya ve ara yüzey yapısına bağlı olarak katot yerlerinde hızlanan 4.19-4.21 reaksiyonları ile oluşan OH^- iyonlarının ara yüzeyin en yakın anot yerlerine difüzlenen miktarları artmaya başlayınca ara yüzeyin anot yerlerinde 4.24 reaksiyonuna göre alüminyumun AlO_2^- anyonik çözünmeleri başlar.



Ara yüzeyin intermetalik katodik ($CuAl_2$) tarafında üretilen OH^- miktarının artması ile anot yerleri reaksiyon 4.25'ye göre $AlOOH$ oluşumu ile pasifleşebilir.



veya daha ileri lokal pH yükselmelerinde oluşan bu film tekrar AlO_2^- şeklinde çözünebilir [76].



Ara yüzeyin birbirine yakın katodik ve anodik yerlerinde üretilen OH^- ve H^+ iyonlarının nütürleşmeleri, ara yüzey reaksiyonlarını sola kaydırarak süreci başa çeker. Böylece reaksiyonların daha fazla hızlanması da baskılanmış olur.

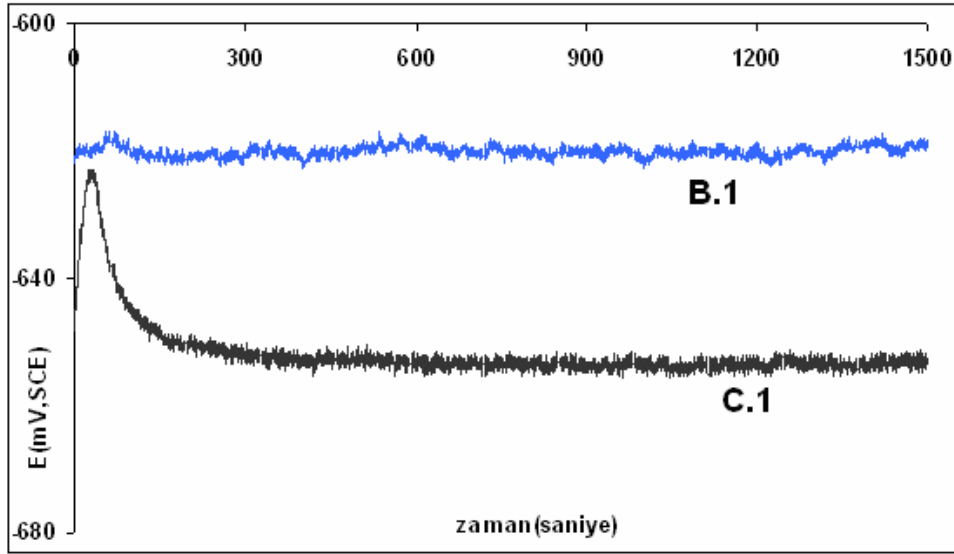
Reaksiyon 4.25 ve 4.26 beraber değerlendirildiğinde ara yüzey korozyon ürünlerinin ortam pH'sına son derece bağlı olan (4.27) dengesinin kurulduğu görülebilir.



Tahribatsız işlemler sırasında elde edilen elektrokimyasal bulgulardaki farklar, bu uygulamalar sırasında yapılan küçük elektrokimyasal uyarıların(4.27) dengesinin sağa veya sola kayması ile lokal pasifleşme(AlOOH) veya lokal çözünmenin(AlO₂⁻) artışından kaynaklanır. Bu şekilde lokal pasifleşme veya çözünme yönünde yapılan küçük uyarılara karşı ara yüzey davranışları takip edilip elektrokimyasal yoldan grafiklendirildi. Tahribatsız yöntemler ile, yapılan uyarılar karşısında korozyon ürünlerinden birinin artışı ile dengenin diğer yöne kaydığı ara yüzeylerde çözünme-pasifleşme tersinir dengesini ardı ardına izleyebileceğimiz elektrokimyasal gürültü uygulamaları yapıldı. Bu uygulama ile ara yüzey alanı, katot /anot oranı ve çukur morfolojisine bağlı korozyon farklılıkları algılanabildi. Bu tahribatsız elektrokimyasal testler ile, makro korozyon bulgularında(tahribatlı testler) fark edilemeyen ve nano boyuttan başlayan elektrokimyasal davranış farkları ve katodik korozyon mekanizması ortaya çıkarıldı.

4.2.7. AMMK üretiminde basınç faktörünün malzemenin korozyon direnci üzerine etkisi

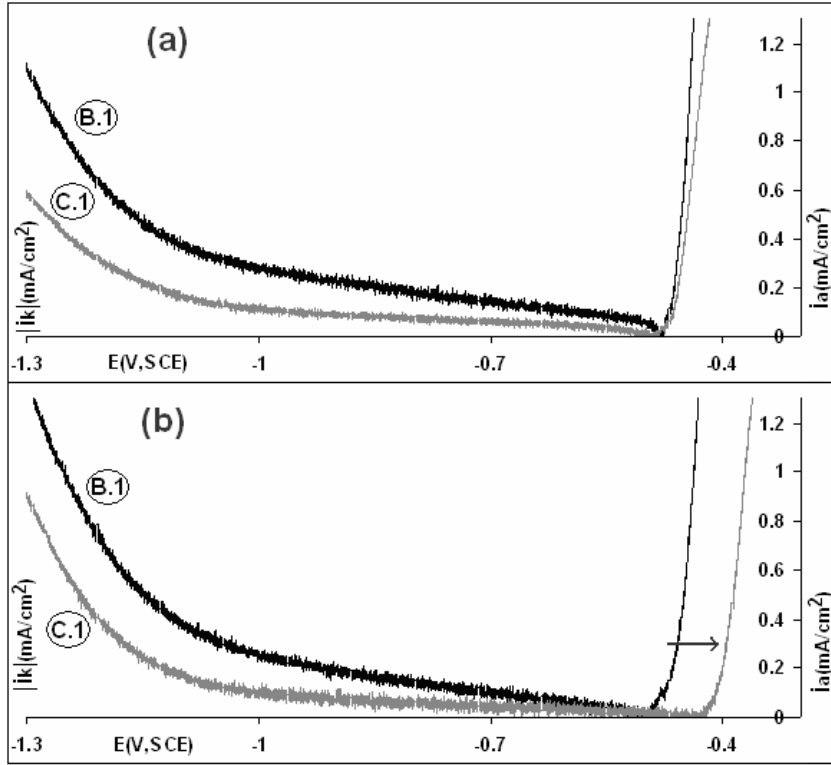
Çalışmanın bu bölümünde sıcaklığı ve sinterleme süresi sabit tutulan fakat basınçları farklı B.1 ve C.1 kompozitlerinin 0,1M NaCl ortamındaki korozyon özellikleri karşılaştırıldı. Presleme basınçları sırasıyla 600MPa ve 700MPa olan B.1 ve C.1 numunelerine uygulanan basıncın korozyon özelliklerine olan etkisi incelendi.



Şekil 4.31. 600MPa ile 700MPa presleme basıncı uygulanan sırasıyla B.1 ve C.1 kompozitlerinin açık devre potansiyelleri

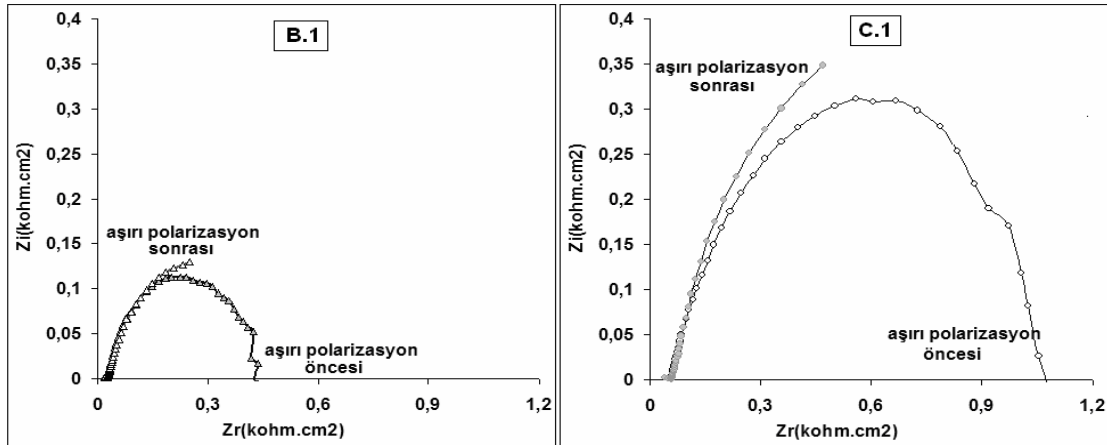
Şekil 4.22'de 0,1M NaCl korozyon ortamında -1,4V ile -0,4V(a), ve ardından -1,4V ile 0,4V (b) potansiyel aralıklarında 1mV/s tarama hızında polarize edilen numunelerin akım potansiyel eğrilerinin potansiyel duvarı şeklindeki gösterimleri verilmiştir.

B.1 numunesinin sentezlenmesi sırasında uygulanan basınç diğerlerinden daha düşüktür(600MP). Bu durum kompozit içindeki ıslanabilirliği azaltarak diğerlerine göre daha boşluklu bir yapıya yol açar. Sinterleşme basıncının azalması, katodik partiküllerin daha fazla oluşmasına izin vereceği gibi sıkı bağlanan bir kompozit yapılanmasını da engeller. Böylece kompozitte düzensiz ve boşluklu bir yapı oluşması ve kompozit ara yüzeyinde korozyon aktivitesinin yüksek basınçta hazırlanan bir numuneye göre artması beklenir. Bu yüzden C.1 numunesinin korozyon özelliklerinin daha kabul edilebilir değerlerde olduğu öngörülebilir. Ayrıca ara yüzey tersinirliğinin yüksek olduğunu anlaşılabilir.

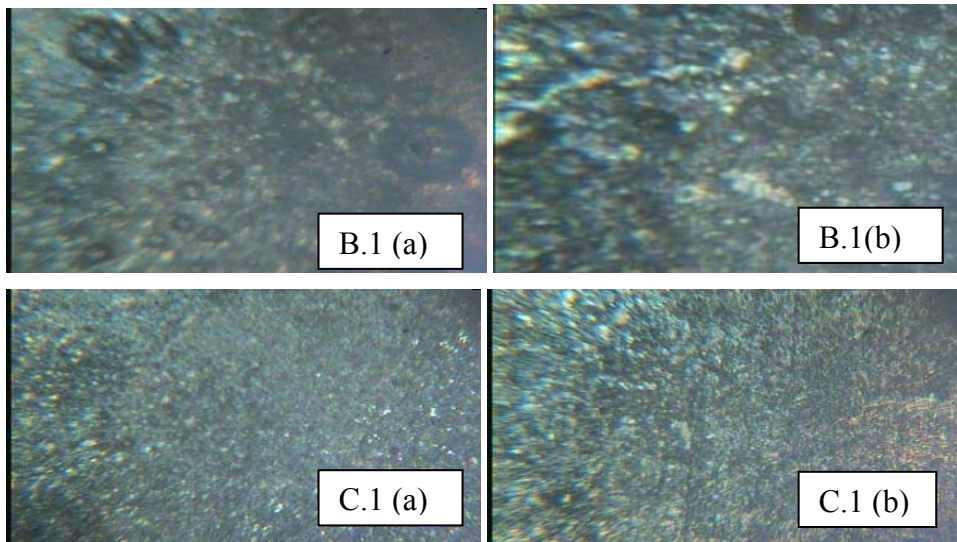


Şekil 4.32. 600MPa ile 700MPa presleme basıncı uygulanan sırasıyla B.1 ve C.1 kompozitlerinin -1,4V ile - 0,4V potansiyelleri arasında polarize edilmesi(a) ve bu polarizasyonun ardından -1,4V ile +0.4V arasında polarize edilmesi(b) sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin potansiyel duvarı şeklindeki gösterimleri.

Şekil 4.32'ye göre düşük basınç koşullarında hazırlanan B.1 numunesi, aynı polarizasyon koşullarında hem anodik hemde katodik yönde C.1 numunesinden daha büyük anodik ve katodik akım ile daha pozitif transpasif potansiyel göstermektedir. Bunun anlamı C.1 kompozitinin korozif ortamında daha dirençli olduğudur. Aynı düşünceyi -1,4V +0,4V potansiyelleri arasında polarize edilen numunelerin daha sonra polarizasyon öncesi ve sonrası empedans eğrileri karşılaştırılarak görülebilir(Şekil 4.33). R2 değeri daha düşük olan B.1 numunesinin korozyona daha az dirençli olduğu Şekil 4.32'de gösterilen potansiyel duvarının küçük olması açısından söylenebilir.



Şekil 4.33. Farklı presleme basınçlarında elde edilen Al-CuO numunelerinin aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasındaki empedans değerleri.



Resim 4.6. 600MPa ile 700MPa presleme basıncı uygulanan sırasıyla B.1 ve C.1 kompozitlerinin -1,4V ile -0,4V arasındaki polarizasyonu sonunda(a), (a) işleminden sonra -1,4V ile 0,4V arasında polarize edilen yüzeylerinin(b) 100 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri.

-1,4 ile -0,4V arasında yapılan polarizasyon sonucunda B.1 numunesi yüzeyinde derin çukurlar oluşmaya başladığı görüldü. Çukurlar C.1 numunesinde -1,4 ile +0,4 arasında yapılan daha aşırı bir polarizasyon sonunda görülmeye başladı. +0,4V değerine kadar polarizasyon uygulandığında B.1 de daha çok olan yüzeyde oluşan oyukların sebebi katodik partikülleri içeren ara yüzeyin aktive olması yani katotlaşması ile derin olmayan oyukların oluşmasına meydan vermesidir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

- Hazırlanan alüminyum metal matris kompozitlerde sinterleme sonucu oluşan intermetalik partiküller katot yerleri olarak davranıp çevresindeki Al matrisi yükseltgeyerek pasifleştirmesinin korozyonu yavaşlatan bir etkisi olduğu belirlendi.
- Isıl işlem görmemiş alüminyumun azot atmosferindeki korozyonu daha yavaşken, ısıl işlem görmüş alüminyumda oluşan ara yüzeylerin korozyon aktivitesi artmaktadır. Oksijen, ara yüzeylerde meydana gelen böyle bir korozyonu oksit oluşumuna yaptığı ilave katkı ile yavaşlatır. Azot atmosferinde ise böyle bir pasifleşme gerçekleşemediği için korozyon daha hızlı olur.
- 750°C' de 700MPa basınç altında sinterlenen alüminyum numunelerde 0.1M NaCl içeren korozyon ortamında sinterlenmeyen numunelere göre katodik korozyon özelliği daha baskın hale geldi ve sinterlenmeyen numunelere göre daha büyük lokal korozyon özelliği gösterdi.
- Sinterlenen alüminyumlarda katodik oksijen indirgenmesinin özellikle katodik korozyon potansiyel bölgesinde yüzey filmini yüksek oranda tamir edici özelliği olduğu görüldü.
- AMMK' lar havalı ve azotlu ortamda pasif bölgede katodik korozyon özelliği göstermesine rağmen zararlı oksijen konsantrasyon pili oluşumuna duyarlı değildir. Isıl işlem gören malzemeler sanayide kullanıldığı zaman havalandırmaya daha önem verilmesi gerekir.
- Sabit basınç ve sıcaklıkta farklı sürelerde sinterlenen AMMK'ların korozyon direnci sinterleme süresi ayarlanarak dayanıklı olmaları sağlanabilir. Deneylerde korozyon bakımından en dirençli koşulu 700 MPa presleme basıncı uygulanan 1000°C sıcaklık ve 30 dakika sinterlenen C.2 numunesi gösterdi.

- Düşük presleme basıncı ve yüksek sinterleme süresi nano kompozit ara yüzey aktivitesini arttırarak intermetalik partiküllerin heterojen olarak dağıldığı bir yapı oluşturmalarının yanında karasız bir ara yüzey ve değişken korozyon özelliği göstermelerine yol açtı.
- Nano kompozitlerde ara yüzeylerde oluşan katodik korozyon ürünleri AlO_2^- ve $AlOOH$, ara yüzeylerdeki pH ya bağlı tampon kapasitesi ile lokalize ve genel korozyonun ilerlemesini baskılayan bir özellik gösterdi. Tamponlama etkisi ile ilişkili olarak gelişen ara yüzeylerden başlayan korozyon mekanizması korozyon ürünlerinin kontrolü altında baskılanabileceği anlaşıldı.
- Kompozit malzemenin korozyon eğilimi ile doğrudan ilişkili olan $Al / Al_2O_3 / CuAl_2$ ara yüzey oranları sinterleme süresine bağlı olarak değişir. Ayrıca uygulanan basınç altında bileşenlerin kompozit içindeki dağılımları, boyutları, hacim farklarından oluşan iç gerginliklerden kaynaklı boşluklar ve ısıl işlem sırasında oluşan hacimli korozyon ürünleri de korozyon karakteri üzerinde oldukça etkilidir. In-situ tekniği kullanılması ile ara yüzeyde yapılabilecek iyileştirmeler mekanik özellikleri iyileştirdiği gibi bekleneceği üzere korozyon direncini de arttıracaktır. Yüksek sinterleşme süresinde hazırlanan kompozitlerde yer yer büyük partiküllerin oluşması ve sinterleşme süresi arttıkça partikülleri bir araya gelme eğilimleri yani topaklaşma etkisi(cluster effect) korozyon açısından oldukça elverişsiz koşullar doğurmaktadır.
- Bu tür malzemelerde genel korozyona uğrayan yüzeyler için parametreler sunan klasik lineer polarizasyon yöntemleri ile nano kompozitlerin lokal korozyon karakterleri izlenemez. Matris yüzeyine zamana bağlı uygulanan tahribatsız polarizasyon uygulamalarıyla lokal korozyon karakterini belirleyecek bir yöntem önerildi.

KAYNAKLAR

1. Kerti, I.Ç., Topuz, A., Birol, Y. “Gaz Enjeksiyon Yöntemi ile TiC Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi”, *7. Denizli Malzeme Sempozyumu*, 72-78 (1997).
2. Dikici, B., “Al/TiC Metal Matriksli Nano Kompozitlerin Sıcak Pres Yöntemiyle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi. *Atatürk Üniversitesi*, 18-60 (2008).
3. Gavgalı, M., Dikici, B., Bedir, F., “Electrochemical behavior of Al-TiC composites fabricated via conventional hot pressing”, *Materials 2006: XI. International Materials Symposium*, Denizli/Türkiye, 527-531 (2006).
4. Dikici, B., Kiyak, T., Tekmen, C., Gavgalı, M., “SEM observations on the porosity activities during corrosion of Al- Si-Mg/SiCp metal matrix composites”, *Materials science, An Indian journal*, 3(1):08-12 (2007).
5. Peng Y., Nan-Gang, M., Man-Yan, Y., and Dickon, H.L.N., “Formation of nanostructured eutectic network in α -Al₂O₃ reinforced Al-Cu alloy matrix composite”, *Acta Mater.*, 51: 3445-3454 (2003).
6. Kenneth J. Klabunde, “*Nanoscale Materials in Chemistry*”, John Wiley and Sons, Manhattan, Kansas, Inc, ISBN: 0-471-38395-3 (2001).
7. Jianlin, L., Dongliang, J., Shouhong, T., “Microstructure and mechanical properties of in-situ produced SiC/TiSi₂ nanocomposites”, *Journal of European Ceramic Society*, 20: 227-233 (2000).
8. Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., “Nanocomposite science and technology”, *Wiley-VCH GmbH&Co.KGAA*, ISBN: 3-527-30359-6, 14-19 (2003).
9. Kiyak, T., Kabasakaloğlu, M., “The anodic behaviour of cathodically pretreated aluminum electrodes in 0,1M NaCl solution containing citrat ion”, *Applied surface science*, 140: 24-32 (1999).
10. Tongxiang, F., Di Zhang, Guang Y., Toshiya, S., Massaki, N., “Fabrication of in situ Al₂O₃/Al composite via remelting”, *Journal of Materials Processing Technology*, 142, 556-561 (2003).
11. Chen, G., Sun, G., and Zhu, Z., “On the chemical reactions to process particle reinforced Al-Cu alloy matrix composites”, *Materials Science and Engineering*, A251: 226-231 (1998).

12. Pardo, A., Merino, M.C., Arrabal, R., Feli'u S., Viejo, F., Carboneras, M., "Enhanced corrosion resistance of Al₃SiCp composites in chloride media by La surface treatments", *Electrochimica Acta*, 51: 4367-4378 (2006).
13. Grigoris, E.K., Stefanos, M.S., Eleni, G.P., "A study on pitting behaviour of AA2024/SiCp composites using the double cycle polarization technique", *Corrosion Science*, 41: 1185-1203 (1999).
14. Lucas, K.A., and Clarke, H., "Corrosion of aluminium-based metal matrix composites", *Research Studies Pres Ltd*, England, 1-137 (1993)
15. Jiang, W.H., Song, G.H., Han, X.L., He, C.L., and Ru, H.C., "Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminium", *Materials Letters*, 32: 63-65, (1997).
16. Arik, H., Özçatalbaş, Y., Türker, M., "Dry sliding wear behavior of in situ Al-Al₄C₃ metal matrix composite produced by mechanical alloying technique", *Materials and Design*, In press, 27: 799-804(2005)
17. Debdas, R., Basu, B., Mallick, A., "Tribological properties of Ti-aluminide reinforced Al-based in situ metal matrix composite", *Intermetallics*, 13: 733-740 (2005).
18. Shimizu K., Brown, G.M., Kobayashi K., Skeldon, P., Thompson, G.E., Wood G.C., "The early stages of high temperature oxidation of an 1-0,5 wt % Mg alloy", *Corrosion Science*, 40: 557 (1997).
19. Ashitaka Z., Thompson G.E., Skeldon. P., Wood G.C., Habazaki H., Shimizu K., "Influence of thermal and surface treatment on distributions of lead in Al-Pb foils", *J. Electrochemical Society*, 147,132 (2000).
20. Segurado, J., Gonzalez, C., LLorca, J., "A numerical investigation of the effect of particle clustering on the mechanical properties of composites", *Acta Materialia*, 51: 2355-2369 (2003).
21. Gui, M., Kang, S.B., Lee, J.M., "Influence of porosity on dry sliding wear behavior in spray deposited Al-6Cu-Mn:SiCp composite", *Materials Science and Engineering A*, 293: 146-156 (2000)
22. Trzaskoma, P.P., "Pit morphology of aluminum alloy and silicon carbide/aluminum alloy metal matrix composites", *Corrosion science*, 46(5): 402-409 1990).
23. Ji, Y., Yeomans, J.A., "Processing and mechanical properties of Al₂O₃-5 vol. % Cr nanocomposites", *Journal of the European Ceramic Society*, 22: 1927-1936 (2002).

24. Jose, M.C.M., Schehl, M., Popa, M., “Superplastic behavior of zirconia-reinforced alumina nanocomposites”, from powder alcoxide mixtures, *Acta Materialia*, 50: 3973–3983 (2002).
25. Gao, L., Wang, H., Kawaoka, H., Sekino, T., Niihara, K., “Fabrication of YAG–SiC nanocomposites by spark plasma sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22: 785-789 (2002).
26. Jose, M.C.M., Yoshimura, M., “Nanocomposites from melt in the system Al₂O₃-YAG-ZrO₂”, *Scripta mater*, 44: 2153-2156 (2001).
27. Kuznetsov, V.N., Ponomareva, E.G., Noskova, N.I., “Nanocrystallization of amorphous Pd–Cu–Si alloy under creep conditions”, *Journal of non-crystalline solids*, 205-207(2): 829-832 (1996).
28. Alivisatos, A.P., “Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots”, *Science*, 271(5251): 933-937 (1996).
29. Xiao, J.P., Xie, Y., Tang, R., Chen, M., Tian, X.B., “Novel Ultrasonically Assisted Templated Synthesis of Palladium and Silver Dendritic Nanostructures”. *Advanced Materials*, 13(24): 1887-1891(2001).
30. Antonietti, M., Wenz, E., Bronstein, L., Seregina, “Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles”, *Advanced Materials*, 7(12): 1000-1005 (1995).
31. Feng, C.F., Froyen, L., “In-situ P/M Al/(ZrB₂+Al₂O₃) MMCs: processing, microstructure and mechanical characterization”, *Acta mater*, 47(18): 4571-4583 (1999).
32. Zhang, G.J., Beppu, Y., Ohji, T., Kanzaki, S., “Reaction mechanism and microstructure development of strain tolerant in situ SiC–BN composites”, *Acta mater.*, 49: 77-82 (2001).
33. Greil, P., “Advanced Engineering Ceramics”, *Advanced Materials*, 14(10): 709-716 (2002).
34. Cui, C., Wu, R., Li, Y., Shen, Y., “Fracture toughness of in situ TiC_p-AlN_p/Al composite”, *Journal of Materials Processing Technology*, 100: 36-41 (2000).
35. Yu, P., Deng, C.J., Ma, N.G., Yau, M.Y., Dickon, H.L., “Formation of nanostructured eutectic network in α-Al₂O₃ reinforced Al–Cu alloy matrix composite” *Acta Materialia*. 51: 3445-3454 (2003).
36. Tjong, S.C., Ma, Z.Y., “Microstructural and mechanical characteristics of in situmetal Matrix composites”, *Materials Science and Engineering*, 29: 49-113 (2000).

37. Trowsdale, A.J., Noble, B., Haris, S.J., Gibbins, I.S.R., Thompson, G.E., and Wood G.C., "The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium", *Corrosion Science*, 38 (2):177-191 (1996).
38. Yaghmaee, M.S., and Kaptay, G., "On the stability range of SiC in ternary liquid Al-Si-Mg alloy", Materials Worlds, *Proceeding of Hungarian Materials Science Society*, 2:3 (2001).
39. Lloyd, D., "Aspects of particle fracture in particulate reinforced MMCs", *Acta Materialia*, 39: 59-72 (1991).
40. McIntyre, J.F., Conrad, R.K., Golledge, S.L., "The effect of heat treatment on the pitting behaviour of SiC_w/AA2124", *Corrosion Science*, 46(11): 902-905 (1990).
41. Turnbull, A., "Review of corrosion studies on aluminium metal matrix composites", *British Corrosion Journal*, 27(1): 27-35 (1992).
42. Aydın, R., "Sulu çözeltilerde alüminyum yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan oksit tabakalarının incelenmesi", Yüksek lisans tezi, *A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, xii + 78, (1989).
43. Tekmen, C., Ozdemir, I., Cocen, U., and Onel, K., "The mechanical response of Al-Si-Mg/SiC_p composite influence of porosity", *Materials Science&Engineering A*, 360: 365-371 (2003).
44. Salazar, J.G.M.De., Urena, A., Manzanedo, S., Barrena, M.I., "Corrosion behaviour of AA6061 and AA7005 reinforced with Al₂O₃ particles in aerated 3.5% chloride solutions: potentiodynamic measurements and microstructure evaluation" *Corrosion Science*, 41: 529-545 (1999).
45. Trzaskoma, P.P., Cafferty, E.Mc., Crowe, C.R., "Corrosion Behavior of SiC/Al Metal Matrix Composites", *Elektrochemical Society of Journal*, 130(9): 1804-1809 (1983).
46. Castle, J.E., Sun, L., Yan, H., "The use of scanning auger microscopy to locate cathodic centres in SiC_p/Al-6061 MMC and to determine the current density at which they operate", *Corrosion Science*, 36(6): 1093-1110, (1994).
47. Seah, K.H.W., Krishna, M., Vijayalakshmi, V.T., and Uchil, J., "Effects of temperature and reinforcement content on corrosion characteristics of LM13/albite composites", *Corrosion Science*, 44: 761-772 (2002).
48. Ahmed, Z., Abdul Aleem, B.J., "Degradation of aluminum metal matrix composites in salt water and its control", *Materials Design*, 23: 173-180 (2002).

49. Suery, M., Salvo, L., “Matrix-Reinforcement interactions during fabrication and thermal treatment of cast Al-Matrix composites”, *Metallurgy and New Materials*, 3(31): 119-137 (1995).
50. Üneri, S., “Korozyon ve Önlenmesi”, *Ankara Üniversitesi*, 129-241, 243-314 (1981).
51. Kabasakaloğlu, M., Kıyak, T., Asan A., Yıldırım, F., Mamaş, S., Koç, A., “Teknolojik Öneme Sahip Metalleri İletken Polimerle Kaplayarak Korozyondan Koruma”, *DPT Araştırma Projesi*, Ankara, 22-25 (2004).
52. Çakır, A., “Metalik korozyon ilkeleri ve kontrolü”, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayını*, Ankara, 131: 28-100 (1990).
53. Uyar, T., “Genel Kimya II”, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 731-756 (1995).
54. Yalçın, H., Koç, T., “Mühendisler için korozyon”, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını*, Ankara, 1-9 (1997).
55. Shreih, L.L., “Corrosion”, *Tien Wah Pres (Pte) Ltd.*, Singapore, 1, 4:3-4:30 (1979).
56. Yalçın, H., Koç, T., “Katodik Koruma”, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 1-34 (1999).
57. ASM Handbook, Corrosion/ASM Engineered Materials Reference Book, 13: 584-609 (1990).
58. ASM Handbook, Properties and selection: Nonferros Alloys and Special Purpose Materials, 2: 1-215 (1990).
59. Fawzy, M.A., Sedahmed, G.H., “ The role of gas evolution in the kinetics of galvanic corrosion of aluminium in acid media”, *Surface Technology*, 22: 281-286 (1984).
60. Kıyak , T., “Alüminyumun (Katodik) korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 36-37, 53-55 (1995).
61. Seri, O., Furumata, K., “Effect of Al-Fe-Si intermetallic compound phases on initiation and propagation of pitting attacks for alüminium 1100”, *Materials and Corrosion*, 53: 111-120 (2002).
62. Weisstuch, A., Carter, D.A., Nathan, C.C., “Chelation compounds as cooling water corrosion inhibitors”, *National association of Corrosion Engineers*, 26: 40-536 (1970).

63. Aydın, H., "Alüminyum korozyonunun inhibisyonu", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 69-70 (1995).
64. Doulami, S., Beligiannis, K., Dimogerontakis, T., Ninni, V., Tsangaraki-Kaplanoglou, I., "The influence of some triphenylmethane compounds on the corrosion inhibition of aluminium", **Corrosion Science**, 46: 1765-1776 (2004).
65. Richardson, F.A., Wood, G.C., "A study of the pitting corrosion of Al by scanning electron microscopy", **Corrosion Science**, 10: 313-323 (1970).
66. Baum, W.L., Wild, T. J., Salomon, J.S., "Characterisation of thin anodised films on aluminum with soft x-ray spectroscopy", **Electrochemical Society Journal**, 123: 72-75 (1976).
67. Godard, H.P., Jepson, W.B., Bothwell, M.R., Kane, R.L., "The Corrosion of Light Metal", **The electrochemical Society**, 3-69 (1967).
68. Yalçın, H., ve Koç, T., "Elektrokimya" **Palme Yayıncılık**, Ankara, 1-147 (1999).
69. Schreier, L. L., "**Corrosion of Metal and Alloys, Corrosion**", 1:82 (1970).
70. Moon, S. M., Pyun, S. I., "The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions", **Corrosion Science**, 39:399-408 (1997).
71. Kıyak, T., "Selülozik ve akrilik boyalar kullanarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyum korozyonunun gürültü ölçme tekniği ile incelenmesi", **7.Uluslararası Korozyon Sempozyumu**, İstanbul, 266-275 (2000).
72. Bedir, F., Ögel, B., "Sıcak preslenmiş Al-TiC kompozitlerin üretimi ve yaşlandırma ısıl işlemleri", **3. Uluslararası Toz metalurjisi Kongresi**, Ankara, 142-144 (2002).
73. Bedir, F., Ögel, B., Gürbüz, R., "Age hardening behaviours and mechanical strengths of Al-TiC composites produced by conventional hot pressing method", **Metall**, 59 (7-8): 459-462 (2005).
74. Kıyak, T., "Alüminyumun asetat iyonu içeren 0,1M NaCl ortamındaki katodik polarizasyonun sıcaklık ve pH'ya bağlılığı", **Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat fakültesi Fen Bilimleri dergisi**, 7: 101-115 (1997).
75. Zhou, X.B., De Hosson, J.Th.M., "Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates", **Acta Materialia**, 44(2): 421-426 (1996).
76. Ksiazek, M., Sobczak, N., Mikulowski, B., Radziwill, W., Surowiak, I., "Wetting and bonding strength in Al/Al₂O₃ system", **Materials Science and Engineering A**, 324(1-2): 162-167 (2002).

77. Dikici, B., Gavgali, M., Kiyak, T., Bedir, F., Kalaycı, F., “Sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş Al-Cu/Al₂O₃ in-situ kompozitler: sinterleme süresinin etkisi”, TMMOB Makina Mühendisleri Odası Konya Şubesi *V. Makina Tasarım ve İmalat Teknolojileri Kongresi*, 57-66 (2009).
78. Peng, H.X., Wang, D.Z., Geng, L., Yao, C.K., “Evaluation of the microstructure of in-situ reaction processed Al₃Ti-Al₂O₃-Al composite”, *Scripta Materialia*, 37 (2): 199-204 (1997).
79. Kiyak, T., Kabasakaloğlu, M., “Anodic behavior of cathodically pretreated aluminum electrode”, *Applied surface science*, 140: 33-45 (1999).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SARALOĞLU, Canan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.07.1984 Rize
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (544) 866 10 00
 e-mail : canan_saraloglu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2007
Lise	Cumhuriyet Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2009	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	Öğrenci Asistanlık

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Halk oyunları, Tenis, Bilgisayar teknolojileri, Voleybol, Yüzme