KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN GALVANİL KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÜMRAN BAŞKAYA

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN GALVANİL KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÜMRAN BAŞKAYA

Prof. Dr. Şaban Hakan ATAPEK …….…….
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN …….…….
Jüri Üyesi, İstanbul Gedik Üniversitesi

Prof. Dr. Alptekin KISASÖZ …….…….
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sinan FİDAN …….…….
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Şeyda POLAT …….…….
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Tezin savunulduğu tarih: 07/02/2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

■ Bu tez çalışması Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2022-3014 no'lu proje ile desteklenmiştir.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Ümran BAŞKAYA

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki makale, kitap, tebliğ, lisans, patent gibi çalışmalarda kullanımı, danışmanımın isim hakkı saklı kalmak koşuluyla ve her iki tarafın bilgisi dâhilinde bana ait olacaktır.

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

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

■ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Ümran BAŞKAYA

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim süresince değerli bilgilerinden yararlandığım tüm hocalarıma, özellikle bu çalışmayı yapma fırsatı tanıyan ve yönlendirmeleriyle çalışmalarımın tamamlanmasında çok büyük katkısı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ş. Hakan Atapek'e içten teşekkürlerimi sunuyorum. Tüm çalışmalarımda ilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli yöneticilerim Dr. Oğuz Gündüz'e ve Yasemin Kılıç'a çok teşekkür ederim.

Simülasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve elde edilen sonuçların yorumlanmasında destek veren çalışma arkadaşlarım Dr. Ramazan Uzun'a, Dr. Mehmet Eray Erkan'a ve Dr. Mehmet Bulut Özyiğit'e içtenlikle teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme sevgilerimi sunarım. Son olarak tez çalışmamın sabırla bitmesini bekleyen ve beni anlamaya çalışan kızım Bilge Başkaya'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2022-3014 no'lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmaya olan katkılarından dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Şubat-2025 Ümran BAŞKAYA

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
1. GİRİŞ 1
2. İLERİ YÜKSEK MUKAVEMETLİ ÇELİKLER VE ÖZELLİKLERİ 7
2.1. Çift Fazlı Çelikler ve Metalurjisi 14
2.1.1. Çift Fazlı Çeliklerin Üretimi 17
2.1.2. Alaşım Elementlerinin Etkisi 20
3. ÇİNKO VE ÇİNKO ALAŞIM KAPLAMALARI 23
3.1. Kaplamaya Özgü Genel Süreçler 28
3.2. Fe-Al Arayüzey Tabakasının Oluşumu ve Etkileri 33
3.3. Seçici Oksitlenme Davranışı ve Etkileri 37
3.4. Fe-Al Arayüzey Tabakasının Bozulması 43
3.5. Galvanil Kaplamalar ve Karakteristik Özellikleri 46
4. MALZEME VE YÖNTEM 56
4.1. Altlık Malzeme Olarak Çift Fazlı Çeliklerin Tanıtımı 56
4.2. Tavlama ve Kaplama Proses Simülatörü Çalışmaları 56
4. 3. Altlık Malzemenin Karakterizasyon Çalışmaları 59
4. 4. Kaplamanın Karakterizasyon Çalışmaları 61
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 64
5.1. Çift Fazlı Çeliğin Metalurjik ve Mekanik Karakterizasyonu 64
5.2. Altlık Malzeme Yüzey Karakterizasyonu 66
5.3. Kaplama Karakterizasyonu 76
5. 3. 1. Yüzey Kaplama Karakterizasyonu 76
5. 3. 2. Kesit Kaplama Karakterizasyonu 98
5. 3. 3. Kaplama Mekanik Karakterizasyonu 110
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 116
KAYNAKLAR 120
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 131
ÖZGEÇMİŞ 133

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Küresel taşımacılık sektörü yaşam döngüsünün CO_2 emisyon sonuçları 8
Şekil 2.2. Çelik araştırma gruplarının çalışmaları ile hedeflenen ağırlık azaltma eğilimi 8
Şekil 2.3. Birincil üretimden kaynaklanan ortalama sera gazı emisyonları (CO_2/kg) 9
Şekil 2.4. 2007 ve 2015 yıllarına ait çelik kullanım oranları 9
Şekil 2.5. İleri yüksek mukavemetli çeliklerde mukavemet ve %-uzama arasındaki ilişki 10
Şekil 2.6. Çift fazlı çeliğin mikroyapısı 15
Şekil 2.7. DP kalitelerine ait mühendislik gerilim-gerinim eğrileri 16
Şekil 2.8. Yumuşak çelik, HSLA 350/450 ve DP 350/600 için gerilim gerinim eğrilerinin karşılaştırılması 17
Şekil 2.9. Sıcak haddeleme yöntemi ile çift fazlı çelik üretiminin şematik gösterimi 18
Şekil 2.10. Üretim akışını gösteren şematik çizim 19
Şekil 2.11. Ferrit-ferrit (α) tane sınırları ve üçlü noktalarda östenit (γ) oluşumunun şematik görünümü 20
Şekil 2.12. Soğuk haddelenmiş çift fazlı çeliklerin üretimine ait şematik gösterim 20
Şekil 3.1. Tipik çinko ve alaşım kaplamalarına ait yüzey mikroyapıları 24
Şekil 3.2. GA 3900 punta sonrası (a) alt ve (b) üst elektrot; GI 2400 punta sonrası (c) alt ve (d) üst elektrot dijital mikroskop incelemesi 27
Şekil 3.3. GA 3900 punta sonrası (a) ve (b) GI 2400 punta sonrası üst elektrot profilometre incelemesi 27
Şekil 3.4. Termal püskürtme yönteminin şematik gösterimi 28
Şekil 3.5. Elektrolitik kaplamanın temel elektron akışını gösteren şematik çizim 29
Şekil 3.6. CGL hattının şematik gösterimi 31
Şekil 3.7. Çinko potasının şematik gösterimi 31
Şekil 3.8. Endüstriyel galvanil kaplama prosesinin şematik gösterimi 32
Şekil 3.9. 2012 yılında ArcelorMittal firmasının (a) kaplamalı çelik üretiminin proses teknolojisine ve (b) sıcak daldırma galvanizli çelik üretiminin hedef pazarlara göre dağılımı 32
Şekil 3.10. Zn-Fe-Al sisteminde çinko açısından zengin köşesi (L: sıvı; δ: $FeZn_{10}$; ζ: $FeZn_{13}$) 34
Şekil 3.11. Arayüzey tabakasının iki katmanını içeren SEM görüntüleri (turuncu bölge: alt katman / mavi bölge: üst katman) 35
Şekil 3.12. Galvanizli IF çeliğinde arayüzey tabakasının oluşumundaki aşamalar 36
Şekil 3.13. Düşük çiğlenme noktası (a) ve yüksek çiğlenme noktası (b) atmosferlerinde seçici oksitlenme mekanizması 38

Şekil 3.14. -60˚C çiğlenme noktasında tavlanmış IF çeliği (a) ve DP çeliğinin (b) 3 saniye boyunca temas eden çinko damlasının temas açısının değerlendirilmesi 40
Şekil 3.15. Çinko kaplama sonrası çıplak bölgelerin olduğu kaplama yüzeyi 40
Şekil 3.16. Dış oksitlenmenin kaplama oluşumu üzerindeki etkisinin şematik gösterimi 42
Şekil 3.17. Altlık malzeme tane sınırlarında Fe-Zn fazı büyümesinin oluşumuna ilişkin şematik gösterim 44
Şekil 3.18. Fışkırma bölgesinin detaylı kesit incelemesi 45
Şekil 3.19. Fışkırmaların çeliğin üçlü tane sınırlarının yüzeye çıktığı bölgelerdeki konumu 45
Şekil 3.20. Galvanil kaplamanın (a) Tip 0, (b) Tip 1 ve (c) Tip 2 oluşumlarının temsili gösterimi 46
Şekil 3.21. Galvanil kaplama yapısının gelişimini açıklayan modelin şematik gösterimi 47
Şekil 3.22. Yüksek çinko oranına sahip Fe-Zn ikili faz diyagramı 49
Şekil 3.23. Tavlama, sıcak daldırma ve galvanizleme sırasında yüzey ile arayüzeyde meydana gelen süreçlerin şematik gösterimi 51
Şekil 3.24. Tozlaşma ve pullanmanın şematik gösterimi 52
Şekil 3.25. Potadaki Al miktarına ve galvanil fırın sıcaklığına bağlı olarak GA kaplama yapısındaki değişimleri gösteren SEM görüntüleri 53
Şekil 3.26. Sürtünme katsayısının a) kaplamadaki demir içeriğine ve b) yüzeydeki ζ fazına bağlı olarak incelenmesi 54
Şekil 4.1. Tavlama ve kaplama proses simülatörü 57
Şekil 4.2. Tavlama ve kaplama proses simülatörünün şematik gösterimi 57
Şekil 4.3. Tavlama simülasyonuna ait ısıl çevrim 58
Şekil 4.4. Simülasyon numunesinin şematik gösterimi 59
Şekil 4.5. Zeta/delta oranın hesaplanmasında kullanılan difraktogram 62
Şekil 5.1. Altlık malzemelerin dağlanmış mikroyapıları 64
Şekil 5.2. Altlık malzemelerin dağlanmış SEM mikroyapıları 65
Şekil 5.3. Kaplanmamış/çıplak bölgeye ait 3d yüzey projeksiyonu 67
Şekil 5.4. Kaplanmamış/çıplak bölgenin SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 67
Şekil 5.5. -25 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP450 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 68
Şekil 5.6. +15 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP450 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 69
Şekil 5.7. -25 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP600 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 69
Şekil 5.8. +15 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP600 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 70
Şekil 5.9. -25 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP800 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 70

Şekil 5.10. +15 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP800 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması 71
Şekil 5.11. Düşük çiğlenme noktasında altlık malzemelerin Cr ve Mn elementlerinin derinliğe göre değişimi..... 72
Şekil 5.12. Yüksek çiğlenme noktasında altlık malzemelerin Cr ve Mn elementlerinin derinliğe göre değişimi..... 73
Şekil 5.13. dp: -25 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 78
Şekil 5.14. dp: 0 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 79
Şekil 5.15. dp: +15 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 80
Şekil 5.16. dp: -25 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 82
Şekil 5.17. dp: 0 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 83
Şekil 5.18. dp: +15 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 84
Şekil 5.19. dp: -25 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 86
Şekil 5.20. dp: 0 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 87
Şekil 5.21. dp: +15 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 88
Şekil 5.22. dp: -25 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 89
Şekil 5.23. dp: 0 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 90
Şekil 5.24. dp: +15 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları..... 91
Şekil 5.25. dp: -25 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 99
Şekil 5.26. dp: 0 °C ve GAF: 505 °C/10sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 100
Şekil 5.27. dp: +15 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 101
Şekil 5.28. dp: -25 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 102
Şekil 5.29. dp: 0 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 103
Şekil 5.30. dp: +15 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 104
Şekil 5.31. dp: -25 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları..... 105

Şekil 5.32. dp: 0 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları 106
Şekil 5.33. dp: +15 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları 107
Şekil 5.34. dp: -25 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları 108
Şekil 5.35. dp: 0 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları 109
Şekil 5.36. dp: +15 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları 110
Şekil 5.37. Düşük çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası profilometre analizleri 111
Şekil 5.38. Yüksek çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası profilometre analizleri 112
Şekil 5.39. Düşük çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası yüzey SEM mikrografları 113
Şekil 5.40. Yüksek çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası yüzey SEM mikrografları 114
Şekil 5.41. Tozlaşma testi sonuçları 115

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Çift fazlı çeliklerin DIN EN 10346 standardına göre kimyasal kompozisyon limitleri 21
Tablo 3.1. Fe–Zn fazlarının kristalografik özellikleri 49
Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonu 56
Tablo 5.1. Altlık malzemelerin mekanik özellikleri 66
Tablo 5.2. XPS analiz sonuçlarının düşük çiğlenme noktası (-25 °C) ve altlık malzemeye göre analizi 75
Tablo 5. 3. XPS analiz sonuçlarının yüksek çiğlenme noktası (+15 °C) ve altlık malzemeye göre analizi 76
Tablo 5.4. DP450 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı pürüzlülük değişimi 92
Tablo 5.5. DP600 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı pürüzlülük değişimi 92
Tablo 5.6. DP800 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı pürüzlülük değişimi 93
Tablo 5.7. DP450 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı kaplama analizi sonuçları 94
Tablo 5.8. DP600 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı kaplama analizi sonuçları 94
Tablo 5.9. DP800 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı kaplama analizi sonuçları 95
Tablo 5.10. DP450 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı zeta/delta oranı 96
Tablo 5.11. DP600 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı zeta/delta oranı 97
Tablo 5.12. DP800 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı zeta/delta oranı 97
Tablo 5.13. Sürtünme testi sonuçları 114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

D_o : Oksijenin difüzyon katsayısı
D_B : Alaşım elementinin difüzyon katsayısı
g* : Oksijenin içeriye doğru difüzyonunu engelleyen kritik oksit hacim oranı
M_s : Martenzit başlangıç sıcaklığı
N_0 : Çözünmüş oksijenin molar oranı
N^{-x}_{crit} : X elementinin kritik molar oranı
Q : Aktivasyon enerjisi
V_m : Alaşımın molar hacmi
$V_{xo\upsilon}$: Oksidin molar hacmi
ζ : Zeta fazı
δ : Delta fazı
Γ : Gama fazı
γ : Östenit fazı
α^1 : Martenzit fazı

Kısaltmalar:

ASTM : American Society for Testing Materials (Amerikan Malzeme ve Testler Derneği)
AHSS : Advanced High-Strength Steels (İleri Yüksek Mukavemetli Çelikler)
BIW : Body in White (Otomobilin Ana Yapısal Çerçevesi)
CAL : Continuous Annealing Line (Sürekli Tavlama Hattı)
CGL : Continuous Galvanizing Line (Sürekli Galvanizleme Hattı)
CP : Complex Phase (Kompleks Fazlı)
d_p : Dew Point (Çiğlenme Noktası)
DP : Dual Phase (Çift Fazlı)
GA : Galvannealed (Galvanil)
GAF : Galvannealing Furnace (Galvanil Fırını)
GFD : Global Formability Diagram (Küresel Şekillenebilirlik Diyagramı)
GI : Galvanized (Galvaniz)
ICP : Inductive Couple Plasma Spektrometre (İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi)
IEA : International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
IF : Interstitial Free Steel (Arayer Atomsuz Çelik)
I/H : İndüksiyon Isıtma
IM : Işık Mikroskobu
I/R : Infrared Isıtma
MS : Martensitic Steel (Martenzitik Çelik)
OES : Optical Emission Spectrometer (Optik Emisyon Spektrometresi)
PHS : Press Hardened Steel (Preste Sertleştirilmiş/Sıcak Şekillendirilmiş Çelik)
QP : Quench&Partitioning (Su Verme ve Ayrıştırma)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TBF : Tempered Bainitic Ferrite Steel (Temperlenmiş Beynitik Ferrit Çeliği)
TRIP : Transformation Induced Plasticity Steel (Dönüşüm Kaynaklı Plastisite Çeliği)

TWIP : Twinning-Induced Plasticity (İkizlenme Kaynaklı Plastisite)
ULSAB : Ultra Light Steel Auto Body (Ultra Hafif Çelik Otomobil Gövdesi)
XRD : X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)
XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometer (X-Işını Fotoelektron Spektrometresi)
YS/TS : Yield Strength/Tensile Strength (Akma Mukavemeti/Çekme Mukavameti)

ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN GALVANİL KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Çift fazlı (DP) çelikler sundukları mukavemet ve tokluk özellikleri sayesinde özellikle otomotiv sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yakıt tasarrufu ve düşük emisyon elde etmek için araç güvenliğinden ödün vermeden kalınlık azaltma çalışmaları her geçen gün artmaktadır. Bu durum yüksek mukavemetli çeliklere daha fazla ilgi duyulmasına neden olmaktadır. Korozyon dayanımı açısından ise ilgili çelikler çoğunlukla kaplamalı olarak kullanılmaktadır. DP çeliklerinin galvanil (GA) kaplanmasında proses parametrelerinin etkisinin anlaşılması, bu proseslerin daha iyi yönetilmesine ve daha kaliteli ürünlerin elde edilmesine yol açacaktır. Özellikle her demir çelik üreticisinin sahip oldukları teknolojiye göre farklı alaşım kompozisyonu ile çelik üretimi kaynaklı alaşım elementlerinin kaplamaya olan etkisi detaylı analiz edilmesi gereken bir konudur. Bu kapsamda farklı mukavemet seviyesine sahip çift fazlı çelikler (DP450, DP600 ve DP800) farklı proses koşulları altında galvanil kaplanmıştır. Çeliğin kimyasal kompozisyonunda yer alan alaşım elementlerinin Fe difüzyonuna, seçici oksitlenmeye ve dolayısıyla galvanil kaplama yapısına, mikroyapısal gelişimine etkisi; proses koşullarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Yüzey ve kesit üzerine yapılan çoklu metalurjik analizler başlıca (i) çeliğin alaşım miktarının artmasıyla seçici oksit kalınlığının arttığını ve dolayısıyla kaplama içerisine demir difüzyonunun zorlaştığını, (ii) yeterli demir difüzyonu için daha yüksek çiğlenme noktası ve daha yüksek galvanil tavlama sıcaklıklarına ihtiyaç olduğunu ortaya koymuştur. Seçili kaplamalar üzerine yapılan tozlaşma ve aşınma testleri ise (i) alaşımlamanın yetersiz olduğu koşullarda sürtünme katsayısının arttığını, (ii) demir difüzyonun fazla olduğu gama fazının oluştuğu kaplamalarda ise tozlaşma performansının olumsuz etkilendiğini ve (iii) kaplamadaki topografi seviyesinin sürtünme ve tozlaşma performansında anlamlı bir değişikliğe neden olmadığını işaret emiştir.

Anahtar Kelimeler: DP Çelikleri, Galvanil Kaplama, Mekanik Karakterizasyon, Mikroyapısal Karakterizasyon.

GALVANNEALING COATING OF DUAL-PHASE STEELS AND THEIR CHARACTERIZATON

ABSTRACT

Dual phase (DP) steels are widely utilized in the automotive industry due to their strength and toughness. Efforts to reduce material thickness while maintaining vehicle safety have been intensifying to enhance fuel efficiency and minimize emissions. This trend has heightened interest in high-strength steels. From a corrosion resistance standpoint, these steels are predominantly used with protective coatings. Understanding the influence of process parameters on the galvannealing (GA) of DP steels is crucial for improving process management and achieving higher-quality products. The impact of alloying elements, resulting from the varying alloy compositions developed according to the specific technologies of each steel manufacturer, necessitates a detailed analysis to evaluate their effects on coatings. In this context, dual-phase steels with different strength grades (DP450, DP600 and DP800) are galvannealed under various process conditions. The effects of alloying elements in the steel on Fe diffusion, selective oxidation and consequently on the microstructural evolution of the galvannealed coating are examined as a function of process conditions. Multiple metallurgical analyzes on the surfaces and sections reveals that (i) as the alloy content of the steel increases, the thickness of selective oxide also increases, making iron diffusion more difficult and (ii) achieving sufficient iron diffusion requires higher dew points and higher galvannealing temperatures. Powdering and wear tests performed on selected coatings indicate that (i) the friction coefficient increase in conditions where alloying is insufficient, (ii) powdering performance is negatively affected in coatings where gamma phase is formed and iron diffusion is high, and (iii) the topography level in the coating does not cause a significant change in friction and powdering performance.

Keywords: DP Steels, Galvannealed Coating, Mechanical Characterization, Microstructural Characterization.

1. GİRİŞ

Çift fazlı (DP) çelikler, sağladıkları mukavemet ve süneklik nedeniyle otomotiv sektöründe çoğunlukla tercih edilmektedir. Ferrit matriks içerisinde ikincil faz olarak martenzit fazının bulunduğu çeliklerdir. Otomotivde yakıt tasarrufu ve düşük emisyon elde etmek için araç güvenliğinden ödün vermeden kalınlık azaltma çalışmaları her geçen gün artmaktadır. Proses parametreleri, hedeflenen içyapı ve mekanik özellikler doğrultusunda tasarlanmaktadır. Ancak her demir çelik endüstrisinin sahip olduğu teknolojik altyapı farklılık göstermektedir. Proses tasarımının teknoloji kaynaklı yetersiz kaldığı durumlarda alaşım elementleri ile faz dönüşümleri ve mekanik özellikler elde edilmektedir. Alaşım elementleri içerisinde ise en çok tercih edilenler karbon (C), mangan (Mn), krom (Cr), silisyum (Si), fosfor (P) ve niyobyum (Nb) alaşım elementleridir. İlgili alaşım elementleri maliyeti de göz önünde bulundurularak alaşım tasarımı yapılmaktadır (Granbom, 2010; Mazaheri ve diğ., 2014; Mazaheri ve diğ., 2014; Tamer ve diğ., 2020).

Çelikte kullanılan alaşım elementleri nihai mekanik ve içyapı özelliklerini etkilediği kadar kaplama kalitesini de etkilediği için bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Korozyon dayanımı açısından çelikler çoğunlukla kaplamalı olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan kaplama türü ise çinko kaplamadır. Ancak farklı kaplama türleri ve çinko alaşımları üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Otomobil çamurlukları, otomobillerin iç, dış ve yan panelleri, bina kapıları, otoyol işaret tabelaları, para ile çalışan satış otomatları gibi pek çok yerde çinko kaplamalar tercih edilmektedir (Sippola ve Patil, 2015; Edavan ve Kopinski, 2009; Strutzenberger ve Faderl, 1997; Elkoca, 2006). kaynak). Sıcak daldırma, termal sprey ve elektroliz gibi pek çok metot kullanılarak çinko kaplama yapılabilmektedir (Vourlias ve diğ., 2007; Madhu ve diğ., 2015; Younus ve Arshad, 2019; Kumar ve Kumar, 2018; Alvarenga ve Lins, 2016; Azimi ve diğ., 2005; Marder, 2000). Bu yöntemler arasında yer alan sıcak daldırma metodu, farklı kalite ve boyuta sahip malzemelere kolaylıkla uygulanabilir ve ekonomik olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Sürekli tavlama ve galvanizleme hatlarında; malzeme atmosfer kontrollü (N_2-H_2) tavlama fırınında istenilen mekanik özellikler elde edilecek şekilde tavlama işlemine tabi tutulmaktadır. Tavlanmış malzeme, 450-490 ºC sıcaklığa sahip çinko potasına girerek çelik yüzeyi ile sıvı çinko etkileşime girer ve yüzeyin çinko

kaplanması sağlanmaktadır. Galvaniz (GI) kaplamaya ilave olarak galvanil (GA) kaplamalar da otomotivde tercih edilen bir diğer kaplama türüdür. GA kaplamalar, GI kaplamaya göre daha iyi punto kaynaklanabilirlik, boyanabilirlik ve presle şekillendirme sırasında daha az yapışma olasılığı nedeniyle daha fazla kullanım alanı bulmaktadır (Marder, 2000).

Galvanil kaplamaların elde edilmesinde, çinko kaplama işleminin ardından malzeme indüksiyon fırınına girerek tekrar tavlanmaktadır. Bu işlem ile çinko kaplama içerisine demir difüze olarak farklı Zn-Fe intermetalikleri (gama, delta, zeta) oluşmaktadır (Inui ve diğ., 2018). Kaplama içerisinde yer alan intermetaliklerin dağılımı, miktarı, morfolojisi ve cinsi Zn-Fe reaksiyon kinetiğini etkileyen parametrelerden etkilenmektedir (Feliu ve Perez-Revenga, 2005; Inui ve diğ., 2018). Bu yüzden proses koşulları ve altlık malzemenin demir difüzyonuna olan etkilerinin analiz edilmesi gerekmektedir.

Huang ve arkadaşları DP600 çeliğinde galvanil kaplamanın hedeflenen Fe-Zn intermetaliklerinden oluşması için gerekli tavlama sıcaklığı ve süresi üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Tavlama sıcaklığı (480 °C, 500 °C ve 520 °C) ve tavlama süresi (7 sn, 11 sn, 16 sn ve 20 sn) arttıkça kaplama içerisine demir difüzyonun arttığı gözlemlenmiş olup 520 °C ve 11 sn proses koşullarında gerçekleşen deneysel çalışmanın başarılı olduğu belirlenmiştir (Huang ve diğ., 2017).

Sriram ve arkadaşları tarafından galvanil kaplama içerisinde yer alan delta fazı morfolojisinin presteki şekillenme davranışına olan etkileri analiz edilmiştir. Deneysel çalışmada farklı Fe-Zn intermetaliklerine sahip numuneler değerlendirilmiştir. Sürtünme testleri yüksek zeta fazı içeren numunelerle düşük zeta fazı içeren numunelerin yüzey özelliklerinin birbirinden farklı olduğunu göstermiştir. Ancak delta fazı morfolojisinin kübik veya çubuk olmasının sürtünme özelliği açısından belirgin bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte şekillendirilebilirlik testleri, kübik delta fazına sahip kaplamaların çubuk delta fazı içeren kaplamalardan daha iyi şekillendirilebilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Yüksek metal hareketi olan şekillendirme işlemlerinde kübik delta fazı içeren kaplamalar ön plana çıkmaktadır (Sriram ve diğ., 2018).

Çinko potasındaki % Al miktarı ile indüksiyon fırın sıcaklığının galvanil kaplamaya ve kaplamanın mekanik özelliklerine olan etkileri Hong tarafından incelenmiştir. Kaplama

banyosundaki % Al miktarının (> %0,160 Al) ve galvanil fırın (GAF) sıcaklığının (>560 °C) artması ile birlikte delta fazının morfolojisinin değiştiği belirtilmiştir. Delta (δ1p) fazı ile birlikte demir içeriği daha yüksek ve dolayısıyla daha sert olan delta (δ1k) fazı oluştuğu belirtilmiştir. Bu iki faz üzerinden yapılan X-ışın difraktometre (XRD) analizlerinde farklılığın olmadığı sadece morfoloji ve % Fe içeriğinin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak yapıda delta (δ1k) fazının olması tozlaşma özelliklerini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Bu çalışma, tozlaşmanın sadece kaplama ile çelik arayüzeyinde oluşan gama (Γ) fazı ile ilişkili olmadığını δ1k fazının da etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca kaplamadaki fazların pürüzlülüğe olan etkisi incelenmiş olup, fazların değişimi ile birlikte pürüzlülük değerinin de değiştiği tespit edilmiştir. Pürüzlülük değeri otomotivde istenilen boya performansının elde edilmesinde önemli olduğu için dikkat edilmesi gereken bir diğer parametredir. Potadaki artan % Al miktarı ile yüzeyde daha yoğun ve kalın olarak oluşan Fe_2Al_5 tabakasının homojen olmayan bir şekilde Fe-Zn difüzyonuna neden olduğu ve kaplama içerisinde alaşımlamanın düzensizleşmesi neden olduğu karakterizasyon çalışmaları ile ifade edilmiştir. Bundan dolayı kaplamada krater oluşumları dikkat çekmekte olup pürüzlülük değeri de olumsuz etkilendiği belirtilmiştir (Hong, 2005).

Altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu, yüzey temizliği, fırın atmosferi gibi koşullar kaynaklı kaplama sonrası malzeme yüzeyinde kaplanmamış/çıplak bölge (İng: bare spot) problemleri ortaya çıkabilmektedir. Bu durum malzemenin yüzey görünümünü bozduğu gibi korozyon performansını da olumsuz etkilemektedir (Manna ve Dutta; 2014; Alibeigi ve diğ., 2011; Sippola ve Patil, 2015; Wu ve diğ., 2018; Chen ve diğ., 2020; Azimi ve diğ., 2005). Chakraborty ve arkadaşları çift fazlı çeliklerin içerdikleri alaşım elementlerinin yüzeyde oluşturduğu oksitler nedenli çinko kaplamada yaşanan kaplanmamış bölge problemini çözmek amacıyla malzeme yüzeyine bakır ön kaplama yapmıştır. Yüzeyde yaklaşık 75 nm kalınlığına sahip bakır kaplama, malzeme yüzeyinde oluşabilecek oksitler için bariyer görevi üstlenmiştir. Tavlama işleminde bakır kaplama içerisine çelik içerisindeki alaşım elementlerinin ve demirin difüze olduğu belirlenmiştir. Çinko kaplama aşamasında ise ergimiş çinko içerisinde bakırın yeterli çözünürlüğe sahip olması nedeniyle altlık malzeme üzerinde farklı bölgelerde bakırın çözündüğü gözlemlenmiştir. Bakırın çözünmesiyle çıplak çelik yüzeyinde Fe_2Al_5 difüzyon tabakası çekirdeklenmeye başlamıştır. Difüzyon tabakasında bakırın çözünürlüğünün çok düşük

olması nedeniyle bakır yakın mesafedeki sıvı çinko içerisine difüze olmuştur. Fe_2Al_5 kristali belirli bir bölgede oluşur oluşmaz yüksek yanal büyüme hızı nedeniyle yanal olarak büyümeye başladığı ve sürekli bir Fe_2Al_5 tabakasının elde edildiği ifade edilmiştir. Soğuma sonrası kaplamanın nihai yapısı incelendiğinde ise çinko kaplamanın içinde çok az miktarda bakır bulunduğu ve kaplama-çelik arayüzeyinde Fe-Al difüzyon tabakasına sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak ticari çinko kaplamalar ile kıyaslandığında difüzyon tabakasının daha ince olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, bakır kaplamanın Fe-Al kristallerinin çekirdeklenmesi ve büyümesini engelleyici yönde hareket etmesinden kaynaklanmıştır (Chakraborty ve diğ., 2022). Manna ve Dutta, GI ve GA kaplamalardaki kaplanmamış bölge problemini engellemek ve kaplama performansını iyileştirmek için Cu ve Cu-Sn ön kaplama uygulayarak incelemişlerdir. Yapılan kaplamanın çinko kaplama içerisine olan demir difüzyonunu engellemediği ve hedeflenen Fe-Zn intermetaliklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. GI ve GA kaplamalarda ön kaplama sayesinde kaplanmamış bölgelerin oluşmadığı ve kaplama yüzey görünümlerinin iyileştiği belirlenmiştir. Kaplama görünümü, yüzey kusuruna ilave olarak elektrokimyasal ve tuz püskürtme korozyon testleri ile korozyon performansının da geliştiği de tespit edilmiştir (Manna ve Dutta; 2014).

Ön kaplamada bakır yerine demirin kullanıldığı bir diğer çalışmada farklı çiğlenme noktalarında GI ve GA kaplama davranışı analiz edilmiştir. Demir ön kaplama yapılmadan da çiğlenme noktasının artmasıyla (+10 °C) kaplanabilirliğin iyileştiği tespit edilmiştir. Ancak demir ön kaplamanın yapılması ile yüzeyde MnO oluşumu engellendiği için kaplamadaki çıplak bölgeler önemli ölçüde azaltmıştır. Ayrıca demir ön kaplama yapılmış GA kaplama yapısı incelendiğinde uygun faz dağılımının olduğu ve arayüzeyde demir kaplamaya ait tabaka bulunmadığı gözlemlenmiştir (Walunj ve diğ., 2021). Choi ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada da, ön kaplama olarak demir kullanılmıştır. Çift fazlı çeliğin, galvanil kaplama sonrası yüzey kalitesini ve korozyon özelliklerini iyileştirmek için demir ile ön kaplama yapılmıştır. Bu elektro-kaplama işleminin yüzeyde oluşan çatlaklarda önemli bir azalma sağladığı ve galvanil kaplamadaki delta fazı oluşumunu tetiklediği belirtilmiştir. Dahası, Fe-Zn alaşımlamanın önemli ölçüde arttığı ve daha kalın bir kaplama elde edildiği ifade edilmiştir. Sonuç olarak, korozyon performansı açısından incelendiğinde korozyon potansiyelinin arttığı ve korozyon

akımının azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kendiliğinden pasifleşme meydana gelerek korozyon oranı azalmıştır (Choi ve diğ., 2012).

Malzeme yüzeyinde oksit oluşumunun önüne geçilecek şekilde proses tasarımları yapılsa da demir difüzyonunu sınırlayan etmenler de göz önünde bulundurulmalıdır. Hashimoto ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, % 0,002, % 0,024, % 0,055 ve % 0,086 P içeren çelikler altlık malzeme olarak kullanılmış ve fosforun GA prosesine etkisi incelenmiştir. Çelik içerisindeki fosfor miktarı arttıkça demir difüzyonunun baskılandığı belirlenmiştir. İncelemede çelikteki fosfor oranının artması ile birlikte Fe-Al arayüzey tabakasında da fosfor tespit edilmiştir. Bu sonuç, galvanizleme esnasında fosforun Fe-Al tabakasına segrege olduğunu ifade etmektedir. Tavlama ile birlikte segrege olan fosfor, Fe-Al tabakasının yapısını ve miktarını değiştirmektedir. Fosfor ilaveli çeliklerde değişen Fe-Al tabakası, Zn-Fe alaşım reaksiyonlarını baskılamaktadır (Hashimoto ve diğ., 1999).

Çift fazlı çelik alaşımında yer alan silisyum elementinin galvaniz ve galvanil kaplamaya olan etkisi Lin ve Lin tarafından incelenmiştir. Çalışmada dört farklı silisyum içeriğine sahip DP çeliği kullanılmış olup, ağırlıkça % 0,44 Si içeren alaşımda çelik ile kaplama arayüzeyinde silisyumun biriktiği belirlenmiştir. Çinko içerisinde çözünen silisyum, zeta fazının çekirdeklenme mekanizmasını etkilemekte ve daha geç (zor) çekirdeklenmesine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra çinko içerisindeki silisyum konsantrasyonundaki artış demirin çinko içerisindeki çözünürlüğünü de olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı kaplamadaki alaşımlama gecikmekte ve galvanil prosesinde daha yüksek süreye ihtiyaç olduğu aktarılmıştır (Lin ve Lin, 2014).

Liu ve arkadaşları çift fazlı çelikte farklı çiğlenme noktalarını inceleyerek yüzeydeki oksit oluşumları analiz etmiştir. Düşük çiğlenme noktasında (-30 °C) yüzeyin tamamıyla oksitlendiği ve yüzey oksitlerinin çinkonun ıslatabilirliğini olumsuz etkileyerek kaplama problemlerine neden olduğu belirtilmiştir. Çiğlenme noktasının +10 °C'ye yükseltilmesiyle dış oksidasyon yerine daha çok iç oksidasyonun oluştuğu tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2012).

Li ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, DP600 çeliği altlık malzeme olarak kullanmış ve farklı çiğlenme noktalarının (-50 °C, -30 °C ve -10 °C) GA kaplama yapısına olan etkilerini incelemiştir. Çiğlenme noktasına bağlı olarak yüzeydeki Mn, Cr ve Si oksit

oluşumları ve yapısının değiştiği gözlemlenmiştir. Çiğlenme noktası arttıkça yüzeydeki oksitlerin büyüdüğü ama tüm yüzeyi kaplamadığı ve iç oksitlenmenin de söz konusu olduğu belirtilmiştir. Yüzeydeki oksitlerin azalması demir difüzyonun daha kolay gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Çiğlenme noktasının değişimi GA kaplama yapısını da değiştirmiştir. -10 °C çiğlenme noktasında zeta fazı gözlemlenmezken, -50 °C'de zeta fazının oluşumu da yüzeydeki oksitlerin alaşımlama üzerindeki etkisini göstermiştir (Li ve diğ., 2015)

Altlık malzemenin çift fazlı çelik yerine farklı alaşım tasarımlarına sahip IF çeliği kullanıldığı durumdaki galvanil kaplama yapısı Feliu ve Pe´rez-Revenga tarafından incelenmiştir. Ti ve Ti-Nb içeren çeliklerde indüksiyon fırında tavlama 500 °C'de yaklaşık 4 saniye iken Ti-Nb-P içeren çelikte aynı sıcaklıkta yaklaşık 12 saniyede tavlama yapılarak benzer GA kaplama yapısı elde edilebilmiştir. Bu durum alaşım tasarımında kullanılan elementlerin demir difüzyona ve dolayısıyla kaplama yapısına olan etkilerini göstermektedir (Feliu ve Perez-Revenga, 2005).

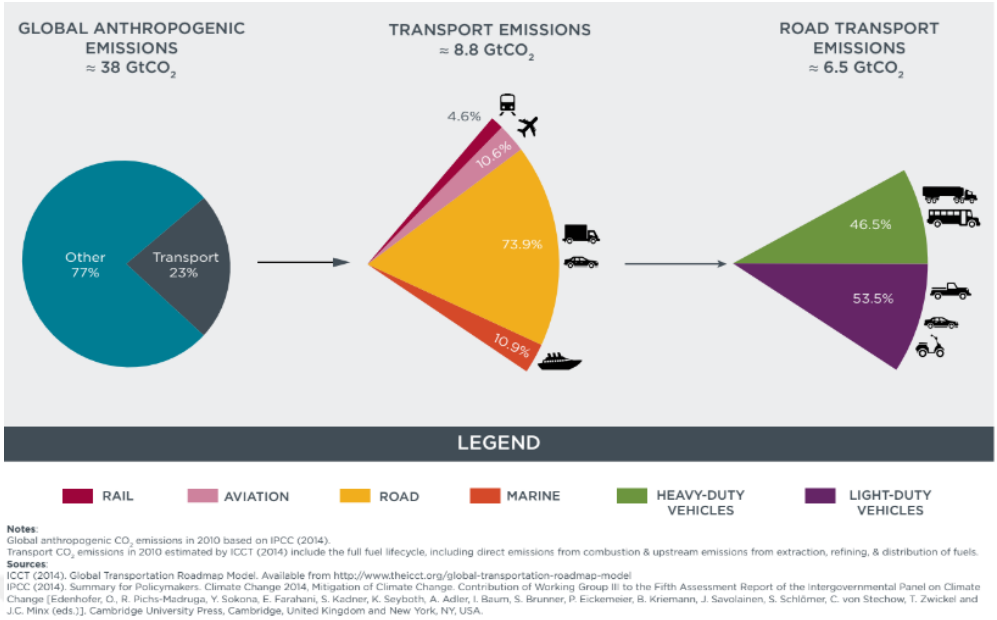
DP çeliklerinin GA kaplanmasında proses parametrelerinin etkisinin anlaşılması, bu proseslerin daha iyi yönetilmesine ve daha kaliteli ürünlerin elde edilmesine yol açacaktır. Özellikle her firmanın sahip oldukları teknolojiye göre farklı alaşım kompozisyonu ile çelik üretimi kaynaklı alaşım elementlerinin kaplamaya olan etkisi detaylı analiz edilmesi gereken bir konudur. Bu tez çalışması kapsamında farklı mukavemet seviyesine sahip çift fazlı çelikler (DP450, DP600 ve DP800) farklı proses koşulları altında galvanil kaplanmıştır. Çeliğin kimyasal kompozisyonunda yer alan alaşım elementlerinin demir difüzyonuna, seçici oksitlenmeye ve dolayısıyla GA kaplama yapısına, mikroyapısal gelişimine etkisi proses koşullarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu süreçte yüzeyde ve kesitte yapılan mikroskobik incelemeler, XRD analizleri ve çoklu spektrometrik analizler kaplamaların metalurjik karakterizasyonuna katkı sağlamıştır. Elde edilen bulgular ile altlık malzemeye özgü uygun proses parametreleri belirlenmiştir. Seçili kaplamalar üzerine yapılan tozlaşma ve aşınma testleri ile kaplamaların karakteristik tutunma ve çizilmeye karşı dayanımları da izlenmiştir.

2. İLERİ YÜKSEK MUKAVEMETLİ ÇELİKLER VE ÖZELLİKLERİ

Günümüzde çelik tüketimi açısından sektörler incelendiğinde otomotiv endüstrisinin önemli bir paya sahip olduğu görülmektedir. Müşteri talepleri, çağın gerekleri, uluslararası anlaşmalar ve gelişen teknoloji ile birlikte segment ve model farklılıklarına göre araç üzerindeki kullanım miktarı değişse de genel olarak araç ağırlığının yaklaşık %70'ni metaller oluşturmaktadır (Kaya, 2018). Bundan dolayı çelik odaklı yapılan her gelişme önem kazanmaktadır.

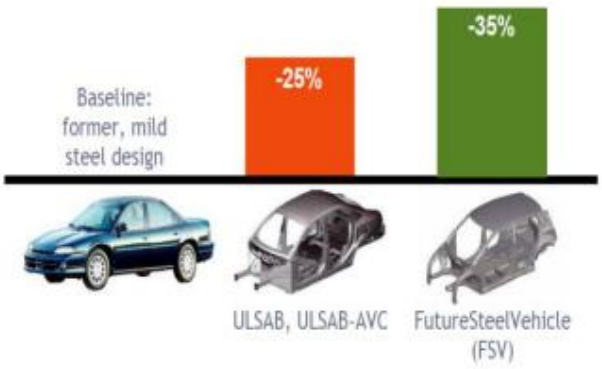
1994 yılında, 35 sac çelik üreticisinden oluşan bir konsorsiyum, güvenlik ve performans hedeflerini karşılayacak hafif bir çelik otomobil gövdesi tasarlamak için Ultra Hafif Çelik Otomobil Gövdesi (Ultra Light Steel Auto Body, ULSAB) programını başlatmıştır. 1998'de tanıtılan aracın ana yapısal çerçevesi (Body In White, BIW), programın tasarım konseptlerini doğrulayarak ULSAB'ın hafif, yapısal olarak sağlam, güvenli, uygulanabilir ve ekonomik olduğunu kanıtlamıştır. Bahsi geçen programın başarısına büyük katkı sağlayan etkenlerden biri ise İleri Yüksek Mukavemetli Çelikler (Advanced High Strength Steel, AHSS) olarak adlandırılan yeni çelik tipleri ve sınıflarından oluşan bir gruptur. AHSS ailesi, daha önce hiç elde edilmemiş mukavemet ve süneklik kombinasyonlarına ulaşmak için karmaşık deformasyon ve faz dönüşüm süreçlerini kullanan benzersiz mikroyapılar içermektedir. Ayrıca bu malzemeler mevcut şekillendirme ve montaj ekipmanları ile üretim yöntemlerini kullanabilmektedir (Keeler ve diğ., 2017).

Küresel ısınma eğilimi arttıkça sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yönelik uluslararası iş birlikleri de artmaktadır. Önümüzdeki otuz ile kırk yıl içinde sıfır emisyona ulaşmak için katı politikaların yürürlüğe girmesi gündemdedir (Li ve diğ., 2023). Şekil 2.1'den de görüleceği üzere, Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) 2021 verilerine göre küresel CO_2 emisyonlarının %23'ünü ulaşım oluşturmaktadır (Miller ve Façanha, 2014; IEA, 2021; EPA, 2021). Bu durum tüm sektörler arasında sera gazı emisyonları üzerinde ulaşım kaynaklı etkiyi bir kez daha göstermektedir (IEA, 2021; EPA, 2021). Bu sektörde karayolu taşımacılığı, özellikle de binek otomobiller, emisyonların en önemli kaynağıdır (Miller ve Façanha, 2014). Sonuç olarak, otomotiv üreticileri CO_2 emisyonlarını azaltmaya yönelik büyük bir baskıyla karşı karşıya kalmaktadır (Li ve diğ., 2023).



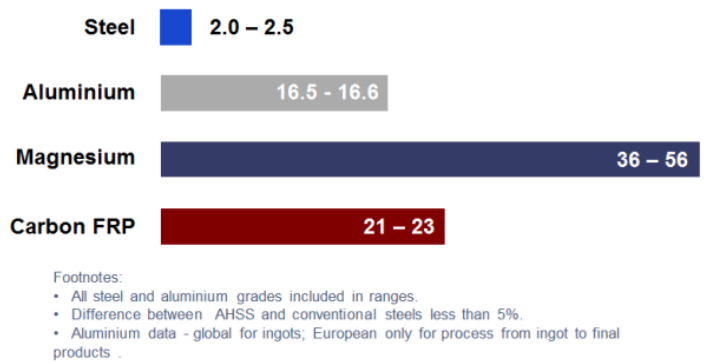
Şekil 2.1. Küresel taşımacılık sektörü yaşam döngüsünün CO_2 emisyon sonuçları (Miller ve Façanha, 2014)

Otomotiv üreticilerinde ağırlık azaltma, yakıt verimliliğini artırmak ve karbon emisyonlarını azaltmak için en yaygın stratejilerden biridir (Baluch ve diğ., 2014; Li ve diğ., 2023). Araç ağırlığındaki %10'luk bir azalmanın, yakıt tüketiminde % 6 ila %8'lik bir azalma sağlayabileceği tahmin edilmektedir (Li ve diğ., 2023). Şekil 2.2'de araç ağırlığında yaklaşık %25 ile %35 aralığında azaltma eğiliminin hedeflendiği gösterilmektedir (Kılıç ve Öztürk, 2014).



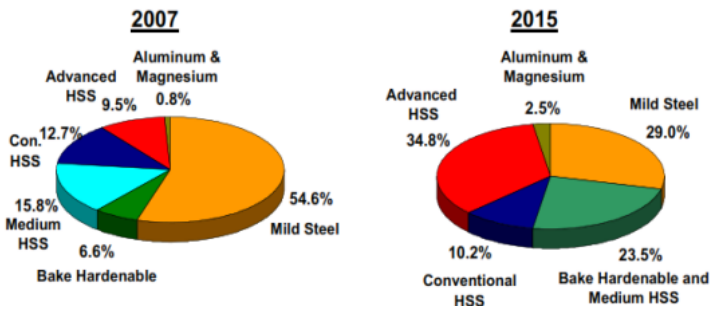
Şekil 2.2. Çelik araştırma gruplarının çalışmaları ile hedeflenen ağırlık azaltma eğilimi (Kılıç ve Öztürk, 2014)

Otomotiv endüstrisi, güvenliği ve uygun fiyatlılığı korurken çevresel etkisini azaltmak için giderek artan bir baskı almaktadır. Bu süreçte, otomotivde hafifletme ve azaltılmış sera gazı emisyonlarının öncelikle alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve kompozitler gibi düşük yoğunluklu malzemelerin uygulanmasıyla ilişkili olduğu yönünde yanlış bir algı ortaya çıkmıştır. Düşük yoğunluklu malzemelerin üretimi esnasında yüksek sera gazı açığa çıktığı için emisyon sorunu yaratmaktadır. Bu alternatif malzemelerin üretimi Şekil 2.3'te gösterildiği gibi çelikten 7 ile 20 kat daha fazla emisyon üretebilmektedir (Keeler ve diğ., 2017).



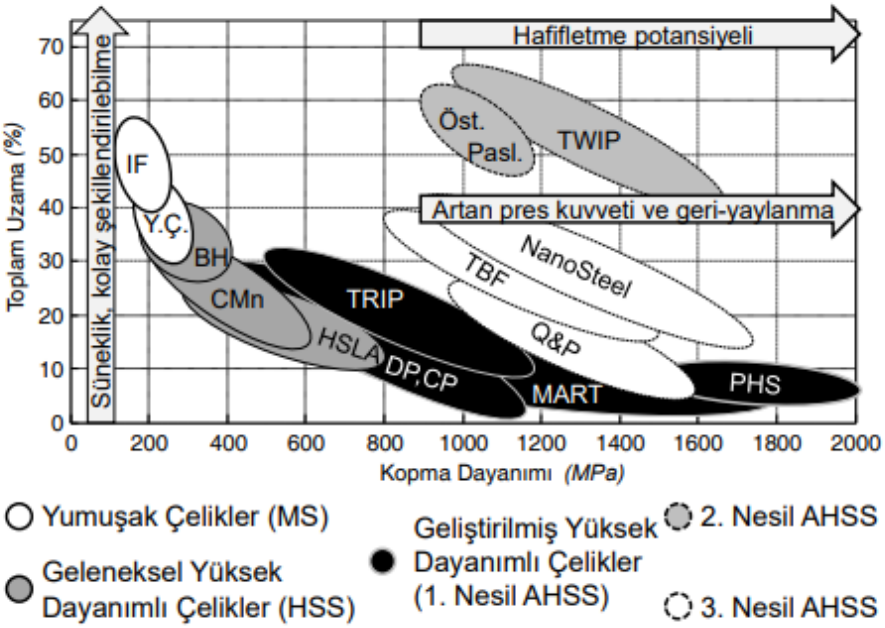
Şekil 2.3. Birincil üretimden kaynaklanan ortalama sera gazı emisyonları (CO_2/kg) (Keeler ve diğ., 2017)

Araç ağırlığı azaltmaya gidilirken güvenlikten de ödün verilmemesi gerekmektedir. Bu durum ileri yüksek mukavemetli çeliklere olan ilginin de artmasına neden olmaktadır. Bu çelikler, geleneksel çelik kalitelerine kıyasla gelişmiş şekillendirilebilirlik ve çarpışma dayanıklılığı ile karakterize edilmektedir (Kuziak ve diğ., 2008). Şekil 2.4'te verilen diyagramlarda 2007 ve 2015 yıllarındaki araç üzerindeki AHSS kalitelerinin yıllar içerisindeki artışını göstermektedir. 2007 yılında araç gövdelerinin ağırlık olarak yaklaşık %9,5'i AHSS iken bu oran 2015 yılında %34,8 değerine çıkmıştır (Kılıç ve Öztürk, 2014).



Şekil 2.4. 2007 ve 2015 yıllarına ait çelik kullanım oranları (Kılıç ve Öztürk, 2014)

Çelikler farklı şekilde sınıflandırılabilmektedir. Ancak şekillenebilirlik ve yüksek mukavemet beklentisi nedeniyle çelik geliştirme aşamasında bu kriterleri içeren yaklaşım daha çok benimsenmiştir. Mukavemet ve %-uzama arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram Şekil 2.5'te verilmiştir. Genel olarak uzama azaldıkça mukavemet artmaktadır. Uzamanın dikey eksende ve mukavemetin yatay eksende yer alması, sol üst kısımdan başlayan (yüksek uzama, düşük mukavemet) ve sağ alt tarafa doğru ilerleyen (düşük uzama, yüksek mukavemet) bir grafiğe yol açmaktadır. Elde edilen şekil muz diyagramı olarak da ifade edilmektedir (URL-1; URL-2). Ancak çelik kalitelerinin sürekli gelişmesi ile birlikte diyagramın muz diyagramı olarak ifade edilmesi de doğru bulunmamaktadır. Bunun yerine "küresel şekillenebilirlik diyagramı (Global Formability Diagram, GFD)" olarak tanımlanmasının daha doğru olduğu belirtilmektedir (URL-1; URL-2). Bu yaklaşımın da sınırlamaları bulunmaktadır. Diyagrama göre sünekliğin göstergesi olarak %-uzama gösterilmektedir. AHSS kalitelerinde delik genişlemesi (İng: hole expansion) ve bükülebilirlik (İng: bendability) gibi parametreler de önem kazanmaktadır (Xu ve diğ., 2012; Suppan ve diğ., 2018; Karelova ve diğ., 2009; Shi ve diğ., 2007; Karabulut ve diğ., 2019).



Şekil 2.5. İleri yüksek mukavemetli çeliklerde mukavemet ve %-uzama arasındaki ilişki (Karabulut ve diğ., 2019)

Diyagramda da belirtildiği gibi farklı gelişim aşamalarını içeren ileri yüksek mukavemetli çelikler genellikle 3 jenerasyona ayrılmaktadır. Birinci nesil AHSS ailesi; çift fazlı (DP) çelikler, dönüşüm etkili plastisite (TRIP) çelikleri, kompleks fazlı (Complex Phase, CP) çelikler, martenzitik çelikler (MS) ve preste sertleştirilmiş/sıcak şekillendirilmiş çelikler (Pres Hardened Steel, PHS) olarak bilinmektedir (Billur ve Altan, 2014; Yassine ve Miklos, 2018). AHSS ailesi ile geleneksel yüksek mukavemetli çelikler (HSS) arasındaki temel fark, sahip oldukları mikroyapılarıdır. HSS ailesi, yalnızca ferrit fazından oluşan tek fazlı çeliklerdir. Buna karşılık, AHSS grubunda ise martenzit, beynit, ferrit ve kalıntı östenit gibi farklı oranlarda birden fazla faz içermektedir. Bu çeliklerde mukavemeti artırmak için martenzit fazı bulunurken, sünekliği artırmak amacıyla ise martenzitin yanına genellikle ferrit veya az miktarda kalıntı östenit gibi fazlar eklenmektedir (Okur ve Erdoğan, 2023; Tisza, 2020; Billur ve diğ., 2016). Çoklu fazlar; HSS ailesinde yer alan HSLA çelikleri gibi tek fazlı çeliklerle elde edilemeyen artırılmış dayanım ve süneklik sağlamaktadır. HSLA çelikler, alaşımlama ve katı ergiyik sertleşmesi yoluyla mukavemetlerine ulaşırken, AHSS ailesi belirli alaşımlar ve hassas termomekanik prosesler kullanılarak üretilmektedir (Keeler ve diğ., 2017).

Çift fazlı çelikler; AHSS ailesi içerisinde en çok tercih edilen çeliklerdir. Mukavemet-süneklik dengesi, iyi şekillenebilirlik, düşük üretim maliyeti ve yüksek kaynaklanabilirlik gibi sergilediği özellikler nedeniyle pek çok uygulama alanında tercih edilmektedir. TRIP çelikleri, mikroyapılarında DP çeliklerden farklı olarak %10-15 kalıntı östenit içermektedir. İçyapıda bulundurdukları kalıntı östenit fazı deformasyon altında martenzite dönüşmektedir. Bu durum şekillendirme sonrası malzemenin sertliğini arttırmaktadır. DP çeliklerine göre daha sünek oldukları için derin çekme operasyonlarında avantaj sağlamaktadır. Ayrıca darbe emilimleri de yüksektir (Okur ve Erdoğan, 2023; Tisza, 2020; Billur ve diğ., 2016; Bleck ve diğ., 2016). Kompleks fazlı çelikler ferrit, beynit, martenzit ve kalıntı östenit gibi fazlardan oluşmaktadır. Bu fazların oranı ve dağılımı, malzemenin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. CP çeliklerde DP ve TRIP çeliklerinde kullanılan alaşım elementleri kullanılmakta olup bunlara ilave olarak Nb, Ti ve/veya vanadyum (V) gibi alaşım elementleri de çökelti oluşturmak ve tane inceltmek için eklenmektedir. Otomotiv üretimindeki potansiyel uygulamaları, elastik ve düşük plastik deformasyon aralığında yüksek enerji absorbe edebilme kabiliyeti gerektiren tampon ve B sütunu gibi parçalardır (Okur ve Erdoğan,

2023; Tisza, 2020; Billur ve diğ., 2016; Mesplont, 2002). Martenzitik çelikler, nihai yapının komple martenzit olduğu ve tek fazlı çeliklerdir. Süneklikleri düşük olduğu için kullanım yerine göre temperleme işlemi sonrasında da kullanımı bulunmaktadır. Ancak genellikle düşük sünekliğe sahip oldukları için yapısal parçalarda uygulama bulmaktadır. Mukavemet ve sertleşebilirlik için karbon eklenmektedir. Ayrıca sertleşebilirliği arttırmak amacıyla mangan (Mn), krom (Cr), molibden (Mo), bor (B), vanadyum (V) ve/veya nikel (Ni) alaşım elementleri farklı kombinasyonlarda kullanılmaktadır (Billur ve diğ., 2016; Mesplont, 2002). Nihai içyapısının martenzit olduğu bir diğer çelik ise PHS çelikleridir. Bu çelikler mangan ve borlu çelikleridir. İlgili çelikler, çelik üreticilerindeki üretim sonrası ferrit-perlit mikroyapısına sahiptir. Parça üretiminde nihai içyapı kazandırılmakta ve başlangıçta ferrit-perlit faz yapısı komple martenzit fazına dönüştürülmektedir. Genel olarak östenitleme ve kalıp içinde şekillendirilerek su verilmektedir. Şekillendirme sonrası su verme ile yapının tamamıyla martenzitik olması geri yaylanma gibi problemleri elimine etmekle beraber karmaşık geometriye sahip parçaların üretimini de kolaylaştırmaktadır. Bu çeliklerde bor, ferrit ve perlit çekirdeklenmesini geciktirmekte ve böylece hızlı soğutulduğunda martenzitik yapının oluşumuna olanak sağlamaktadır (Billur ve diğ., 2016; Li ve diğ., 2023; Zahra ve diğ., 2015).

İkinci nesil ileri yüksek mukavemetli çelikler TWIP (İkizlenme Etkili Plastisite) ve östenitik paslanmaz çelikleri içermektedir. TRIP çeliğindeki kalıntı östenit miktarı %10-15 oranlarında iken bu çeliklerde ise bu oran yaklaşık %100'e denk gelmektedir. Bu çelikler mükemmel şekillendirilebilirlik ve yüksek dayanımları sayesinde karmaşık ve zor tasarıma sahip parçaların üretiminde tercih edilmektedir. Oda sıcaklığında kararsız olan östenit fazının stabilitesini arttırmak amacıyla yüksek miktarlarda Mn, Ni gibi alaşım elementleri kullanılmaktadır (Billur ve diğ., 2016; Tisza, 2020).

Üçüncü nesil ileri yüksek mukavemetli çelikler ise yüksek mukavemet ve sünekliği birlikte optimum seviyede tutacak şekilde çeliklerin geliştirilmesinde daha ileri bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Üçüncü nesil AHSS, daha önce geliştirilen birinci nesil AHSS (DP, TRIP, CP, MS ve PHS) ve ikinci nesil AHSS'yi (TWIP ve östenitik paslanmaz çelik) temel almaktadır. Mekanik özellikleri Şekil 2.5'te belirtildiği gibi birinci ve ikinci nesil çeliklerin arasında kalmaktadır (Karabulut ve diğ., 2019; Tisza,

2020; Krizan ve diğ., 2018; Fekhreddine ve Tisza, 2021). İkinci nesil çeliklerin içerdiği yüksek miktardaki alaşım elementleri (Ni, Mn vb.) nedeniyle maliyetlerinin yüksek oluşu, kötü kaynak performansı ve karmaşık üretim yöntemleri gerektirmesinden dolayı istenilen oranda ticarileşememiştir (Okur ve Erdoğan, 2023; Tisza, 2020). Bu sebeplerden dolayı hem ABD hem de Avrupa birliği tarafından üçüncü nesil çeliklerin geliştirilmesi desteklenmiş ve fonlanmıştır. Yeni nesil ileri yüksek mukavemetli çeliklerden, birinci ve ikinci nesil çelikler arasındaki boşluğu dolduracak malzeme özelliklerine ait kombinasyonlar talep edilmektedir. Bu kapsamda birinci nesil çeliklerden daha yüksek mukavemet ve ikinci nesil çeliklerden ise daha düşük maliyetli üretim hedeflenmektedir (Karabulut ve diğ., 2019). Hedefler doğrultusunda; geliştirilmiş çift fazlı çelikler, modifiye edilmiş TRIP çelikleri, orta manganlı TWIP çeliği, su verme ve paylaşımlama (QP, Quench&Partitioning), TBF (TRIP katkılı beynitik ferrit çelik) ve nano çelikler üzerine odaklanılmıştır. TBF çelikleri ilk olarak Japon üreticisi Kobe Steel tarafından tanıtılmıştır. İlgili çeliklerinin kimyasal bileşimi genellikle %0,15 C, %1,5 Si, %1,5 Mn içermektedir. Buna ilave olarak Al, Nb ve Cr gibi alaşım elementleriyle modifiye edilmektedir. Beynitik dönüşüm sırasında sementit oluşumu, silisyum tarafından baskılanmaktadır. Silisyum, kalıntı östenit içindeki karbon miktarını arttırmakta ve östenit stabilitesini sağlamaktadır. Bu yüzden yaklaşık %1,5 Si kullanımı bulunmaktadır. TBF çelikleri, ultra ince beynitik ferrit tane boyutu sayesinde yüksek mukavemet sağlarken yapı içerisindeki kalıntı östenit ise TRIP etkisi ile plastik deformasyona katkıda bulunarak sünekliğin artmasına olanak tanımaktadır (URL-3; Karabulut ve diğ., 2019; Billur ve diğ., 2016; Zhou ve diğ., 2021; Krizan ve diğ., 2018; Fekhreddine ve Tisza, 2021; Tisza, 2020). QP çelikleri ise içyapıda genel olarak martenzit ve kalıntı östenit içermektedir. QP çeliğinin üretiminde ilk adım olan su verme aşamasında, çeliğin tamamen veya kısmen östenitik sıcaklıklara kadar ısıtılmasını takiben, martenzit başlangıç sıcaklığının altına (M_s, genellikle 200-350 °C arasında) soğutulmasını içermektedir. Bu işlem sonucunda birincil martenzit ve östenit içeren bir mikroyapı elde edilir. İkinci adımda (partitioning aşaması), çelik karbon ayrışmasını sağlayacak sıcaklıkta (genellikle 300-500 °C arasında) bekletilir. Bu sayede karbon atomları östenitin oda sıcaklığında stabilize edilmesini sağlar ve deformasyon sırasında ek TRIP etkisini destekler. Eğer östenitin karbon zenginleştirilmesi yeterli olmazsa, son soğutma aşamasında bazı östenit fazları ikincil martenzite dönüşebilir. Bu çeliklerde karbür

çökelmesini bastırabilen Si, Al veya P gibi alaşım elementleri kritik öneme sahiptir. Q&P çeliklerin çekme dayanımı genellikle 1180 MPa'nın üzerindedir. TBF çeliklerine benzer şekilde, bu çelikler de çeşitli yapısal ve güvenlik gerektiren otomobil bileşenlerinde kullanılabilir. (URL-3; Karabulut ve diğ., 2019; Billur ve diğ., 2016; Krizan ve diğ., 2018; Fekhreddine ve Tisza, 2021; Sun ve Yu, 2013; Tisza, 2020).

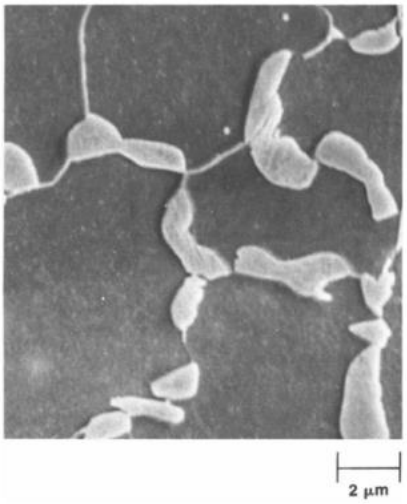
AHSS çelik kaliteleri geleneksel yüksek mukavemetli çeliklerle kıyaslandıklarında maliyette önemli bir artış olmadan daha yüksek dayanım ve daha iyi sünekliğe olanak sağladıkları için otomotivde pek çok kullanımı bulunmaktadır (Billur ve Altan, 2014; Tisza, 2020). Araç üzerindeki kullanım yerine göre mukavemet ve süneklik gereksinimi de değişmektedir. Araçların çarpışma bölgelerinde enerji absorbe edebilme yeteneği yüksek DP, CP ve TRIP çelikleri tercih edilirken, MS ve PHS çelikleri ise son derece yüksek dayanım ve rijitlik sağlamaları nedeniyle yolcu kabininde kullanılmaktadır (Keeler ve diğ., 2017).

2.1. Çift Fazlı Çelikler ve Metalurjisi

Çift fazlı (DP) çelikler, 1970'li yıllarda geliştirilmiştir. Bu çelik grubunun geliştirilmesi, şekillendirilebilirliği azaltmadan veya maliyetleri artırmadan yeni yüksek mukavemetli çelik ihtiyacından kaynaklanmıştır. Özellikle otomotiv endüstrisi, şekillendirilebilirliği sağlamak için yüksek çekme uzaması, yorulma ve çarpma direncini sağlamak için yüksek çekme mukavemeti, üretim maliyetini etkilemeden kaynaklanabilirliği sağlamak için düşük alaşım içeriğine sahip çelik sınıfları talep etmiştir. Yıllar sonra bile DP çeliklerine olan talep hala güçlüdür. Yüksek mukavemet ve iyi şekillendirilebilirliği bir araya getirebilen böylece araçların ve diğer ürünlerin ağırlığını azaltabilen malzemeler çevresel ve ekonomik avantaj sağlamaktadır (Granbom, 2010; Tamarelli, 2011).

Bu çelik grubunun içyapısı; ferritik matriks ve martenzit adacıklarından oluşmakta olup, tipik bir mikroyapı örneği Şekil 2.6'da verilmiştir (ASM Handbook, 1990). Ferrit fazı çeliğe süneklik özelliği kazandırırken martenzit fazı ise mukavemet ile ilişkilendirilmektedir (Kılıç ve Öztürk, 2014; Kuziak ve diğ., 2008; Ikpeseni, 2021; Hidekazu ve diğ., 2019). İçyapıda bulunan martenzit fazının oranı veya mukavemeti arttığında çeliğin mukavemeti de genel olarak artmaktadır. Martenzit fazının mukavemeti öncelikle içerdiği karbon miktarına bağlıdır. Bu durum tavlama koşulları ve çeliğin

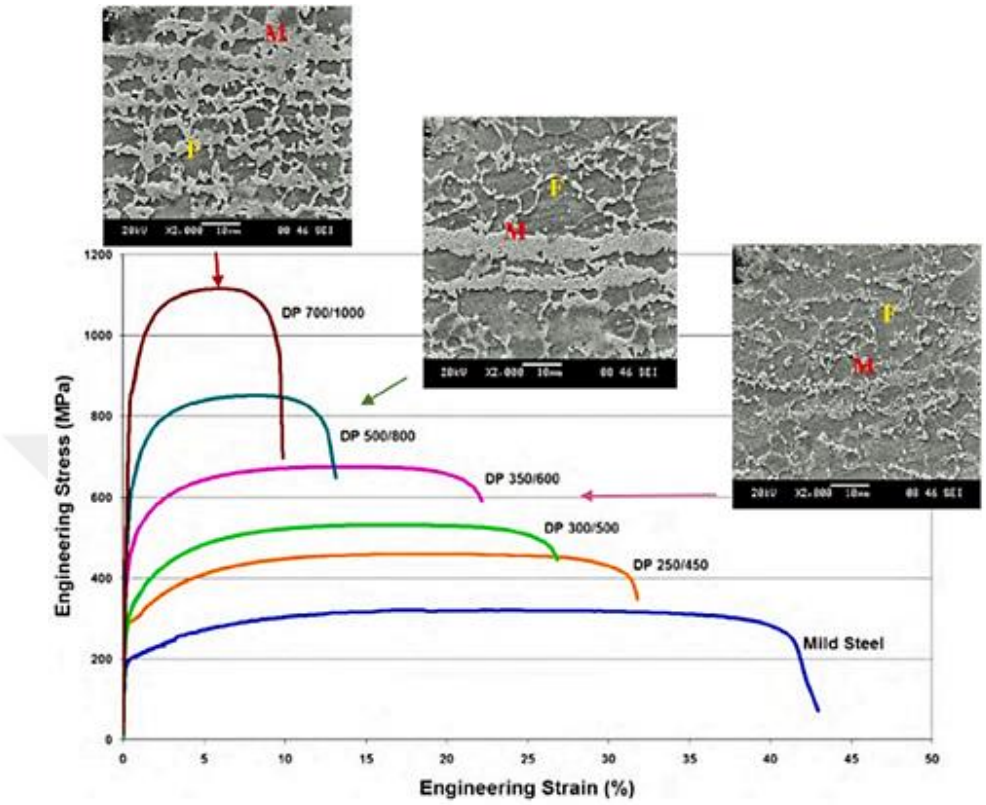
karbon miktarından etkilenmektedir. Ferrit fazının mukavemeti ise fazın tane boyutuna, çökelti sertleşmesi ve katı ergiyik sertleşmesine katkı sağlayan alaşım elementlerine bağlıdır. Ferrit ve martenzit fazlarının miktarları, dağılımı, şekli, boyutları ve kimyasal içerikleri kontrol edilerek farklı mekanik özelliklere sahip çift fazlı çelik kalitelerinin elde edilmesi mümkündür (Tsipouridis, 2006; Tisza ve Beres, 2017; Mohrbacher, 2008; Samei, 2013; Rocha ve diğ., 2005).



Şekil 2.6. Çift fazlı çeliğin mikroyapısı (ASM Handbook, 1990)

Ticari DP kaliteleri 450 MPa ile 1200 MPa arasında değişen çekme mukavemetine sahiptir (Arceler Mittal, 2016). Farklı mukavemetlere sahip DP çeliklerinin mühendislik gerilme-gerinim eğrileri Şekil 2.7'de sunulmuştur (Keeler ve diğ., 2017; Khan ve diğ., 2023). Mukavemet farklılığı alaşım tasarımı ile proses koşullarına ve dolayısıyla içyapıdaki farklılıklardan etkilenmektedir. Şekil 2.7'de taramalı elektron mikroskop (SEM) analizlerinde "M" ile ifade edilen bölgeler martenzit fazını, "F" ile belirtilen yerler ise ferrit fazını temsil etmektedir. Mukavemet arttıkça martenzit fazı miktarının da arttığı görülmektedir. Martenzit fazının içyapıdaki dağılımının süneklik üzerinde etkisi bulunduğu için dikkat edilmesi gereken bir diğer konudur. Örneğin, martenzit adacıkları mikroyapıda homojen ve tane sınırlarında geniş aralıklarla olacak şekilde dağıldığında süneklik daha yüksek olmaktadır. Ancak sürekli veya süreksiz martenzit zincirleri olarak mikroyapıda yer aldığında sünekliği olumsuz etkilemektedir. Çünkü bu martenzit zincirleri çatlağın yayılmasını kolaylaştırmakta ve hızla hasar meydana gelmektedir. Martenzit adacıklarının dağılımı, başlangıç mikroyapısında östenitin (γ) sementit veya perlitte çekirdeklenmesiyle belirlendiğinden, interkritik tavlamada çift fazlı çeliklerde bu

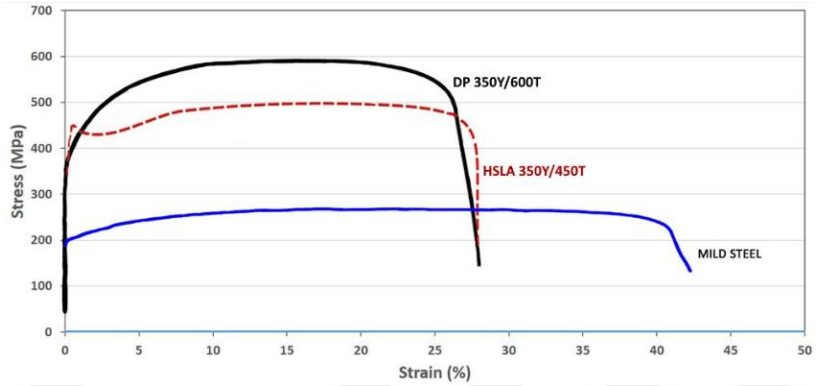
mikroyapının mümkün olduğu kadar homojen ve ince olmasına dikkat edilmelidir (Mazaheri ve diğ., 2014; Khan ve diğ., 2023; Dai ve diğ., 2020).



Şekil 2.7. DP kalitelerine ait mühendislik gerilim-gerinim eğrileri (Khan ve diğ., 2023)

DP çelikleri süreksiz akma davranışı, yüksek pekleşme oranı, yüksek çekme mukavemeti ve önemli miktarda yüksek %-uzama değerleri gibi üstün mekanik özellikler sergilemektedir. Bu çelikler deforme olduğunda gerilim, martenzit adalarını çevreleyen düşük mukavemetli ferrit fazında yoğunlaşmakta ve yüksek başlangıç pekleşme oranı (n değeri) elde edilmektedir (Keeler ve diğ., 2017; Chatterjee ve diğ., 2019; Mazaheri ve diğ., 2014). Şekil 2.8'de HSLA çeliği ile benzer akma mukavemetine sahip DP çeliğinin mühendislik gerilme-gerinim eğrisi kıyaslanmıştır. DP çeliği ile HSLA çeliği kıyaslandığında akma mukavemetleri benzer olsa da DP çeliğinin daha yüksek pekleşme oranı, daha yüksek çekme mukavemeti ve daha düşük akma mukavemeti/çekme mukavemeti oranına (YS/TS) sahip olduğu gözlemlenmektedir (Keeler ve diğ., 2017). Östenit fazının martenzit fazına dönüşümü sırasında kimyasal kompozisyona bağlı olarak %2-4 oranında hacimce büyüme gerçekleşmektedir. Bu durum; ferrit matriksinde deformasyona sebep olmaktadır. Martenzit adacıklarının çevresinde ferrit matrikste yeni

ve hareketli dislokasyon yoğunluğunun artması, kalıntı iç gerilmelerin olması ve sürekli akma ile ilişkilendirilmektedir (Rashid, 1981; Gilmour ve diğ., 1972; Tsipouridis, 2006; Rocha ve diğ., 2005).



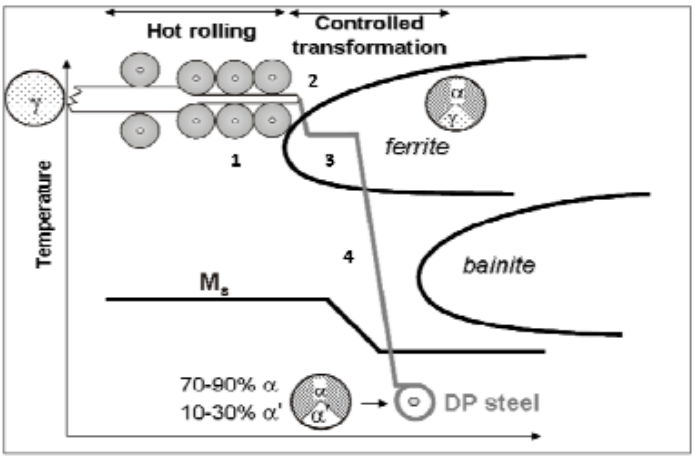
Şekil 2.8. Yumuşak çelik, HSLA 350/450 ve DP 350/600 için gerilim-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması (Keeler ve diğ., 2017)

2.1.1. Çift Fazlı Çeliklerin Üretimi

Çift fazlı çelikler genel olarak sıcak haddeleme, sürekli tavlama ve yığın tavlama gibi üç farklı şekilde üretilebilmektedir. Her üretim yönteminin birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bununla birlikte hedeflenen nihai kalınlık, yüzey özellikleri gibi özellikler de üretim yönteminin seçiminde bir kriter olarak karşımıza çıkmaktadır (Bleck ve diğ., 2014; Mazaheri ve diğ., 2014; Salehi ve diğ., 2006; Tamer ve diğ., 2020; Mould, 1982; Durham, 1984).

Sıcak haddeleme ile çift fazlı çelik üretiminde iki kademeli soğutma gerçekleşmektedir. Slablar, sıcak haddeleme öncesi ısıtma fırınlarında 1100-1250°C aralığında tavlanmaktadır. Bahsi geçen sıcaklık aralığında malzeme östenitik yapıdadır. Haddeleme işlemi yeniden kristalleşme sıcaklığının üzerinde ve nihai kalınlık elde edilecek şekilde gerçekleşmektedir. Haddelemeden sonra duşlu masada hedeflenen içyapı ve mekanik özellikler için soğutma uygulanmaktadır. Şekil 2.9'da sıcak haddeleme üretimi ile çift fazlı çelik üretimine ait şematik gösterim yer almaktadır. Östenit bölgesinden iki fazlı bölgeye soğutulmakta ve sıcaklıkların nispeten sabit kaldığı ferrit dönüşüm bölgesi sıcaklıklarında izotermal tutulmaktadır. Ardından martenzit dönüşümünün gerçekleşeceği ve beynit dönüşümünün engelleneceği şekilde sarılma sıcaklığına hızlı soğutma yapılmaktadır (Bleck ve diğ., 2014). Sıcak haddeleme yönteminin daha düşük

maliyetli olması, büyük hacimde üretime olanak sağlaması ve yüksek sıcaklıklar sayesinde plastik deformasyonun kolay olması avantajları olarak sunulmaktadır (Bleck ve diğ., 2014; Mazaheri ve diğ., 2014; Salehi ve diğ., 2006). Ancak yüzeyde oluşan oksitler nedeniyle yüzey görünümü problemleri ve içyapının sürekli tavlama kadar hassas kontrol edilemeyişi dezavantajları arasında yer almaktadır (Mazaheri ve diğ., 2014; Salehi ve diğ., 2006).

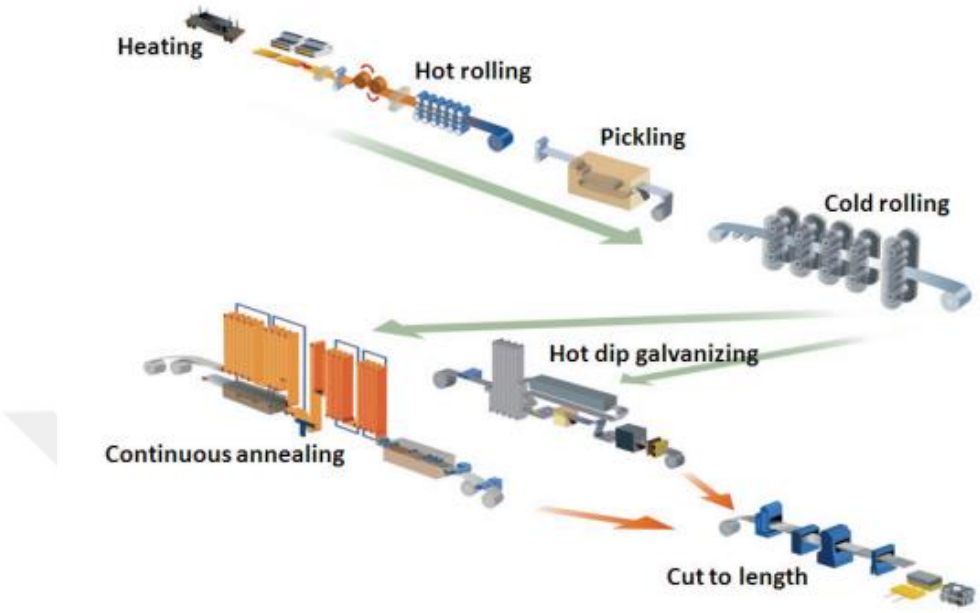


Şekil 2.9. Sıcak haddeleme yöntemi ile çift fazlı çelik üretiminin şematik gösterimi (Bleck ve diğ., 2014)

Yığın tavlama yöntemi, çift fazlı çelik üretiminde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun yerine endüstriyel üretimlerde daha verimli ve hassas kontrol sağlayan sürekli tavlama yöntemleri tercih edilmektedir. Ancak, laboratuvar çalışmaları ve düşük hacimli üretimler için yığın tavlama ile üretim de yapılmaktadır (Tamer ve diğ., 2020; Mould, 1982; Durham, 1984).

Sürekli tavlama ile üretime ait şematik çizim Şekil 2.10'da verilmiştir. Bu tez kapsamında da çalışılan çift fazlı çelik soğuk haddelenmiş ve galvanil kaplanmıştır. Üretimin son aşaması olan sürekli galvanizleme hattına kadar malzeme sırasıyla sıcak haddeleme, asitleme, soğuk haddelemeye ait üretim rotalarını takip etmektedir. Eğer malzeme kaplama yapılmadan üretilmesi gerekiyorsa sürekli galvanizleme hattı (Continuous Galvanizing Line, CGL) yerine sürekli tavlama hattından (Continuous Annealing Line, CAL) geçmektedir. Sıcak haddeleme sonrası malzeme yüzeyinde oluşan oksit tabakasının (tufal) yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla sac malzeme asitleme hattına girmektedir. Yüzeyi temizlenen malzeme hedeflenen nihai ürün kalınlığına soğuk haddeleme prosesi

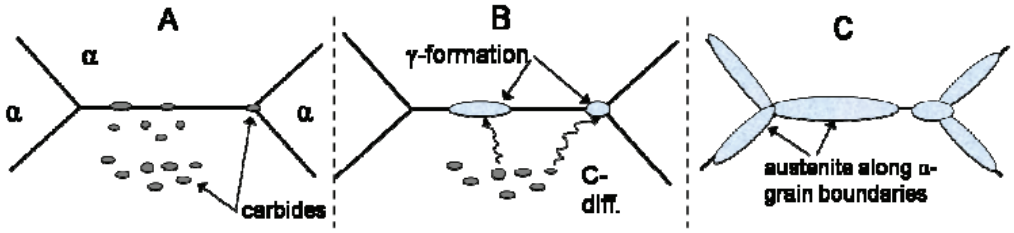
sayesinde kavuşmaktadır. Nihai hedeflenen mekanik ve içyapı özellikleri için ise tavlama prosesi gerçekleşmektedir (Granbom, 2010).



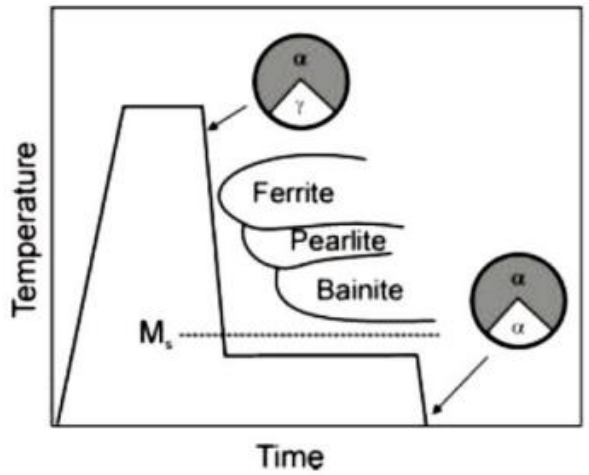
Şekil 2.10. Üretim akışını gösteren şematik çizim (Granbom, 2010)

Soğuk çift fazlı çeliklerin üretim kademeleri genel olarak interkritik bölgede ($\gamma+\alpha$) tavlama ve nihai hedeflenen içyapıyı elde edecek şekilde soğutma adımlarından oluşmaktadır. Soğuk haddelenmiş malzeme öncelikle interkritik bölgeye ısıtılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında östenit, perlit koloni sınırlarında veya karbürlerde oluşmaktadır. Homojen bir kimyasal dağılım varsayıldığında, östenit tercihen ferrit tanelerinin içindeki karbürlerden ziyade ferrit-ferrit tane sınırları ve üçlü noktalardaki karbürler üzerinde çekirdeklenmektedir (Şekil 2.11). Tane sınırlarındaki karbürlerin, ferrit tanelerinin içindeki karbürlerden daha yüksek enerjiye sahip olduğu için çekirdeklenme için daha elverişlidir. Tavlama için seçilen sıcaklık, östenit miktarı ve östenit içerisindeki karbon miktarını belirlemektedir. A_1 sıcaklığının hemen üstünde seçilen sıcaklıkta daha az östenit miktarı ve östenit içerisindeki karbon miktarı fazla olmaktadır. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında ise östenit miktarı artmakta ve içerdiği karbon miktarı azalmaktadır. Bu durum daha düşük sertleşebilirlik elde edilmesine neden olmaktadır. Tavlama sıcaklığında belirli bir süre tutulan çelik, M_s (martenzit başlangıç) sıcaklığının altına ferrit, perlit veya beynit oluşumunu önleyecek şekilde soğutulmaktadır (Şekil 2.12). Bu kritik soğuma hızı çeliğin alaşım içeriği tarafından belirlenmektedir. Bu aşamada

interkritik tavlamada oluşan γ fazı, martenzit (α^{l}) fazına dönüşecektir (Samei, 2013; Keeler ve diğ., 2017; Wolfgang ve diğ., 2002; Meng ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2023; Jiang ve diğ., 2018; Granbom, 2010). Östenit fazının martenzite dönüşümü; soğuma hızı, östenitin kimyasal kompozisyonu, östenitin boyut ve dağılımından etkilenmektedir (Samei, 2013).



Şekil 2.11. Ferrit-ferrit (α) tane sınırları ve üçlü noktalarda östenit (γ) oluşumunun şematik görünümü (Granbom, 2010)



Şekil 2.12. Soğuk haddelenmiş çift fazlı çeliklerin üretimine ait şematik gösterim (Wolfgang ve diğ., 2002)

2.1.2. Alaşım Elementlerinin Etkisi

DP çelikleri genellikle ağırlıkça %0,05-0,20 C ve ağırlıkça yaklaşık %1-2 Mn içerir, ancak mukavemetlerini ve/veya sertleşebilirliklerini arttırmak için Si, Mo, Cr ve Nb gibi alaşım elementleri eklenmektedir (Samei, 2013). DIN EN 10346 standardına göre galvanizli DP450 (HCT450X) çelik kalitesinden DP1000 (HCT980X) çeliğine kadar alaşım sınırlandırmalarını içeren bilgiler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Çift fazlı çeliklerin DIN EN 10346 standardına göre kimyasal kompozisyon limitleri

Çelik kalitesi	Kimyasal kompozisyon (% ağ.)									
	C max.	Si max.	Mn max.	P max.	S max.	Al total	Cr+Mo	Nb+Ti	V	B
HCT450X	0,14	0,80	2,00	0,08	0,015	≤ 2,00	1,00	0,15	0,20	0,005
HCT500X	0,14		2,00							
HCT600X	0,17		2,20							
HCT780X	0,18		2,50							
HCT980X	0,23		2,50							

Karbon, martenzit fazının miktarını ve mukavemetini kontrol ederek DP çeliklerinin mekanik davranışını etkileyen en önemli elementtir. Karbon miktarının artmasıyla mukavemet artmakta ancak kaynaklanabilirlik olumsuz etkilendiği için optimize edilmesi gerekmektedir. İnterkritik bölgede karbonun östenit içindeki miktarı artmaktadır. Bu durum östenitten martenzite dönüşümde martenzit sertliğini ve dolayısıyla malzeme mukavemetini etkilemektedir. Ayrıca ferrit ve martenzit fazları arasındaki yüksek sertlik farkını önlemek için de düşük karbon içerikleri tercih edilmektedir (Banadkouki ve Fereiduni, 2014; Celada-Casero ve diğ., 2019; Ikpeseni, 2021; Schemmann ve diğ., 2015; Mazaheri ve diğ., 2014).

Mangan, sertleşebilirliği artırmada uygun maliyetli bir elementtir bu yüzden çoklukla tercih edilmektedir. Karbon ve mangan östeniti stabilize etmekte ve martenzit başlangıç sıcaklığını düşürmektedir. Mangan, östenitteki karbonun çözünürlüğünü arttırmakta ve perlit reaksiyonunu düşürerek geniş bir soğuma hızı aralığına olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte aşırı mangan, östenit içinde karbür çökelmesini teşvik edebilir (Ikpeseni, 2021; Schemmann ve diğ., 2015). Mangan, katı ergiyik sertleşmesi ile de malzemenin mukavemetini de arttırmaktadır (Schemmann ve diğ., 2015; Mazaheri ve diğ., 2014).

Silisyum, ötektik dönüşüm sıcaklığını artırır çünkü östenit stabilizatörü değildir ve dolayısıyla ferritte karbonun aktivitesini azaltmaktadır. Silisyum alaşım elementinin sementitte çözünürlüğü düşüktür. Bundan dolayı yüksek silisyum içeriğine sahip çeliklerde sementit neredeyse oluşmaz. Ancak yüksek miktarda silisyum, sürekli tavlama veya haddeleme sırasında yüzeyden kolayca giderilemeyen yapışkan oksitlerin oluşumuna neden olmaktadır. Yüzeyde oluşan oksitler, çinko potasına daldırılan malzeme yüzeyinde kaplanabilirliği olumsuz etkilediği için limitler içerisinde kullanılması gerekmektedir (Ikpeseni, 2021; Schemmann ve diğ., 2015; Mazaheri ve diğ.,

2014). Bu bilgilerin yanı sıra katı ergiyik sertleşmesi ile ferrit fazının mukavemetini arttırmaktadır (Schemmann ve diğ., 2015; Mazaheri ve diğ., 2014).

Fosfor, karbür oluşumunu azaltmakta ve karbonun östenite segregasyonunu arttırmaktadır. Fosforla alaşımlı çeliklerde, fosfor içermeyen çeliklere kıyasla çok az miktarda karbürün mevcut olduğu gözlemlenmiştir (Ikpeseni, 2021). Mangan ve silisyum gibi katı ergiyik sertleşmesine de katkı sağlamaktadır (Rashid, 1981).

Krom, perlit ve beynit faz alanlarının oluşumunu geciktirmekte ve östenit bölgesini etkili bir şekilde genişletmektedir. Krom mukavemeti artırma eğilimindedir ancak östenit stabilitesini ve sünekliği azaltır. Krom alaşım elementinin, karbür çökelmesi üzerindeki etkisinin P, Al ve Si ile benzer olduğu ancak krom içeriği ağırlıkça %0,5 değerini aştığında galvanizleme performansının düştüğü belirtilmektedir (Ikpeseni, 2021; Mazaheri ve diğ., 2014).

Niyobyum, Nb(C,N) çökeltileri oluşturmakta ve bu çökeltiler östenitin büyümesini engelleyerek daha ince, homojen bir içyapının elde edilmesini sağlar. Östenit fazının ince taneli bir yapıya sahip olması martenzit dönüşümü için daha fazla çekirdeklenme alanı yaratmakta ve martenzit oranını arttırmaktadır. Niyobyum, östenit fazı içinde karbonun daha homojen bir şekilde dağılımını teşvik etmektedir. Karbonca zenginleşmiş östenit bölgeleri, soğuma ile birlikte martenzite dönüşerek çeliğin sertliğini arttırmaktadır. Nb(C,N) çökeltileri, yeniden kristalleşme sırasında ferrit tanelerinin büyümesini engellemektedir. Bu durum, daha küçük ferrit tanelerinin etrafında martenzit adalarının oluşumuna neden olmaktadır (Ghatei ve diğ., 2016; Mazaheri ve diğ., 2014). Niyobyum, çökelti sertleşmesi ve tane inceltme mekanizmaları ile çeliğin mukavemetini arttırmaktadır (Ghatei ve diğ., 2016; Mazaheri ve diğ., 2014; Bleck ve diğ., 2016).

Hedeflenen mukavemete göre bahsi geçen alaşım elementleri ve miktarları üretim prosesi ile birlikte değerlendirilmektedir (Liewellyn ve Hillis, 1996; Rashid, 1981; Maalekian, 2007).

3. ÇİNKO VE ÇİNKO ALAŞIM KAPLAMALARI

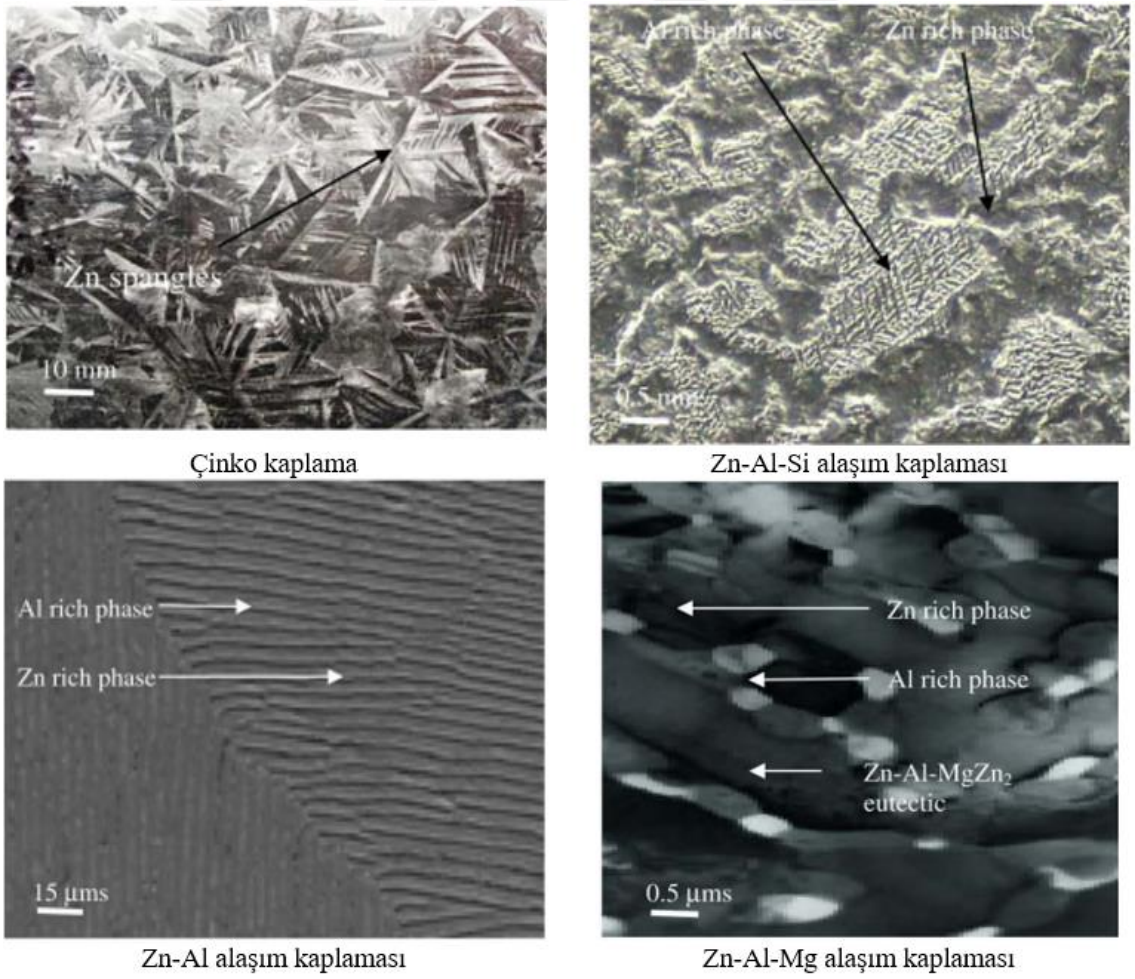
Çinko; demir, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada dördüncü en fazla kullanılan metaldir. 2018 yılında, küresel çinko arzı 13,4 milyon tona ulaşmış, küresel talep ise 13,77 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, çinko önemli miktarlarda geri dönüştürülmekte olup, ikincil çinko üretiminin dünya tüketiminin %20–40'ı arasında olduğu tahmin edilmektedir. Ancak döküm alaşımı standartlarındaki safsızlık sınırlamalarının sıkılığı nedeniyle, neredeyse tüm çinko döküm alaşımları birincil çinko üretiminden sağlanmaktadır (Pola ve diğ., 2020).

Malzemelerin korozyona uğramadan uzun servis ömrü sağlaması amacıyla çelikler kaplamalı olarak kullanılmaktadır (ASM Handbook, 2005; Revie, 2011). Genel olarak, tüketilen çinkonun yaklaşık yarısı çeliklerin galvanizlenmesinde, korozyonu önlemek amacıyla kullanılmaktadır (Pola ve diğ., 2020). Çinkonun diğer önemli kullanım alanları ise alaşım kaplamalarında veya pirinç, bronz, alüminyum ve magnezyum alaşımlarında alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko ayrıca kimya, eczacılık, kozmetik, boya, kauçuk ve tarım sanayilerinde oksit formunda da değerlendirilmektedir (Pola ve diğ., 2020).

Çeliklerin bulundukları korozif ortam için hedeflenen korozyon performansları bulunmaktadır. Kullanım yerine göre çinko, çinko alaşımları (Zn-Fe, Zn-Mg, Zn-Al, Zn-Al-Mg vb.), alüminyum ve alüminyum alaşımları (Al-Si, Al-Zn-Si, vb.) gibi farklı tipte kaplamalar seçilmektedir (ASM Handbook, 1994; American Galvanizers Association, 2012; Arcelor Mittal, 2013).

Çinko kaplamalar ve çinko alaşımları; endüstriyel uygulama kolaylığı, düşük maliyetli olması, büyük ve kompleks parçalara kolay uygulanabilirliği nedeniyle daha fazla ilgi görmektedir (American Galvanizers Association, 2012; Marder, 2000). Çinko kaplamalara; genel olarak kullanım yerine göre Al, Mg ve/veya Si gibi farklı alaşım elementleri farklı miktarlarda ilave edilmektedir. Alaşım elementinin tipi ve miktarı ise ayrı bir çalışma konusu olup firmaların özel kaplama türleri bulunmaktadır. Genel olarak bu alaşım kaplamaları yüzeyde herhangi bir aşınma olduğunda dahi yüzeyde daha stabil film oluşturdukları için daha iyi korozyon ve aşınma performansı sergilemektedir (SCI Steel Knowledge, 2021; Guo ve diğ., 2024; Edavan ve Kopinski, 2009; Prosek ve diğ.,

2015; Prosek ve diğ., 2010). Ticari olarak üretimi olan ve farklı firmalara ait temsili çinko ve çinko alaşım kaplamalarına ait mikroyapı görselleri Şekil 3.1'de verilmiştir (Edavan ve Kopinski, 2009). Çinko kaplama yüzeyinde yıldız şeklinde kristalimsi görünüm (İng: spangle) yer almaktadır. Genellikle bu görünüm dendritik desenleri olarak tanımlanmaktadır. Bu desen, çinko kaplamada sıvı fazdan katı faza geçiş sırasında dendritik kristalizasyon ile oluşmaktadır. Çinko banyosundaki kurşun, antimon gibi katkı maddeleri ve soğuma hızı desenlerin boyutunu ve görünümünü etkilemektedir. Daha ince desen boyutunun korozyon performansı, boyanabilirlik ve estetik açıdan daha iyi olduğu belirtilmektedir. Buna ilave olarak desen boyutları arttıkça kaplamadaki pürüzlülük de artmaktadır. Otomotiv firmalarının uygulamalara özel pürüzlülük beklentisi bulunmaktadır (Edavan ve Kopinski, 2009; Strutzenberger ve Faderl, 1997; Fasoyinu ve Weinberg, 1990; Peng ve diğ., 2010).



Şekil 3.1. Tipik çinko ve alaşım kaplamalarına ait yüzey mikroyapıları (Edavan ve Kopinski, 2009)

Özellikle otomotiv sektöründe gövde ve dış panel saclarında korozyon dayanımı, boyanabilirlik ve görsellik için galvaniz kaplamalı ürünler kullanılmaktadır (ASM Handbook, 1994; Arcelor Mittal, 2013).

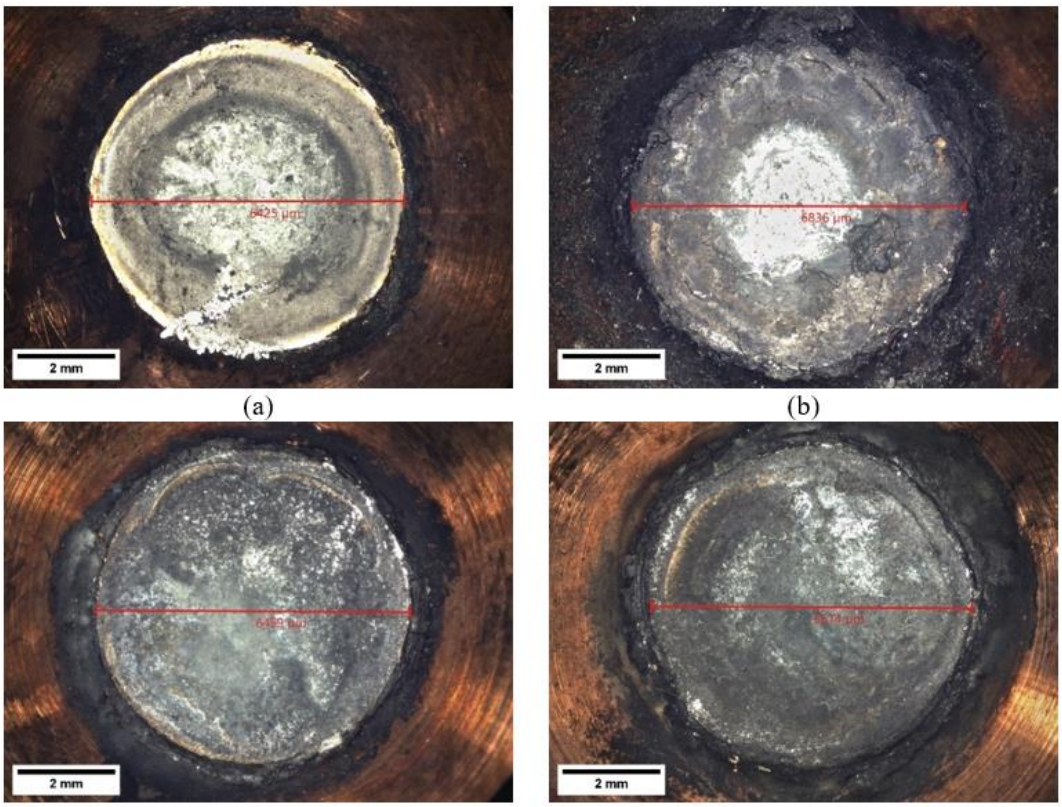
Çelik üzerine çinko ve çinko alaşımı kaplamaların uygulanması, korozif ortamlara maruz kalan çeliği korumak için kullanılan ticari açıdan en önemli kaplama tekniklerinden biridir. Teknolojik açıdan bakıldığında, galvaniz kaplama prensiplerinin 200 yıldır yani kullanılmaya başlanmasından bu yana değişmeden kaldığını göstermektedir. Ancak otomotiv ve inşaat endüstrisindeki yeni uygulamalar nedeniyle son zamanlarda çinko ve çinko alaşımlarının tüm yönleri ve yeni çinko kaplama türleri üzerine önemli miktarda araştırma yapılmaktadır (Marder, 2000; Chung ve diğ., 2019).

Çinko kaplama çeliği genel olarak üç şekilde koruma sağlamaktadır. Bunlardan birincisi, yüzeyde bulunan çinko kaplama, çeliğin ortam ile temasını keserek çeliğin korozyona uğramasını önlemektedir. Bariyer tipi korumasının yanında katodik koruma da sağlamaktadır. Katodik koruma özelliği çinkonun çeliğe göre galvanik seride daha elektronegatif olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı çinko öncelikli olarak korozyona uğramaktadır. Bu durum, kaplamada çizik gibi süreksizlikler olması ve çelik yüzeyinin açığa çıktığı durumlarda dahi çeliğin korunmasına olanak sağlamaktadır. Bu iki korumaya ilave olarak zamanla kaplamada oluşan korozyon ürünlerinin korozyon hızını yavaşlatıcı etkisi de bulunmaktadır (Marder, 2000; ASM Handbook, 1994).

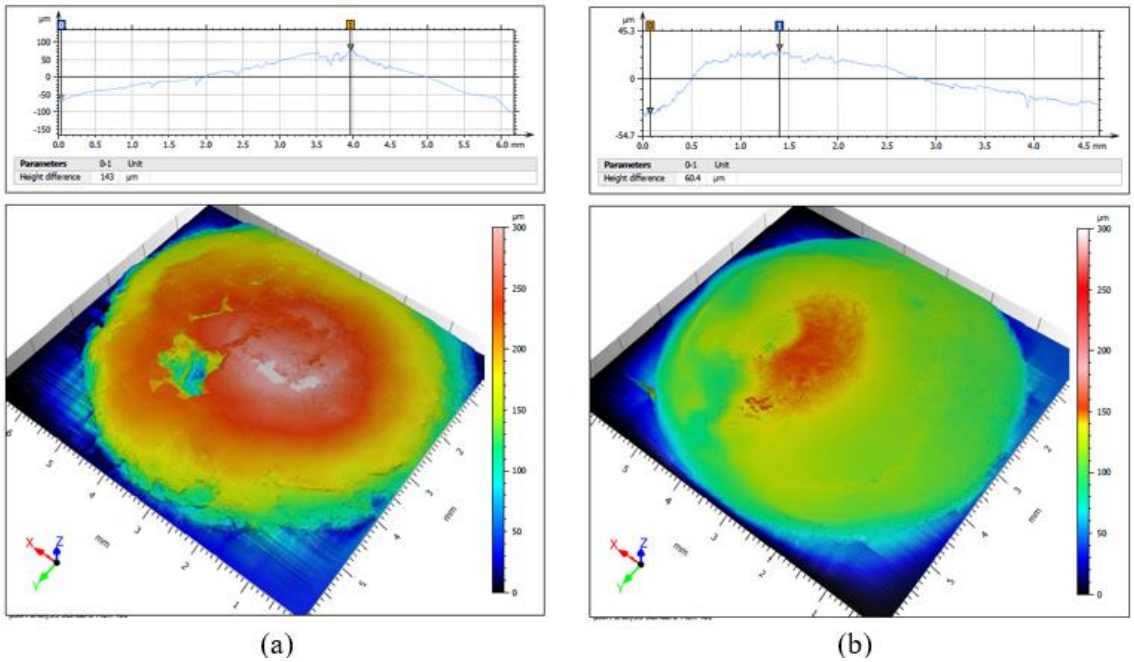
Galvaniz ve galvanil kaplamaların kendi içlerinde birbirlerine göre sundukları üstünlükleri bulunmaktadır. Galvanil kaplamada yer alan intermetalikler çinko kaplamaya kıyasla daha yüksek korozyon direnci sağlamaktadır (Santos ve diğ., 2015; Alvarenga ve Lins, 2016). Galvanil kaplama, göreceli daha pürüzlü yüzeyi ile boya kabiliyetini geliştirmektedir (Seré ve diğ., 2015). Korozyon performansı ve boya kabiliyetine ilave olarak kaynaklanabilirlik özellikleri de galvaniz kaplamaya göre daha gelişmiştir (Baskaya ve diğ., 2023; Jud, 1984).

Tez çalışmaları kapsamında öncül çalışmalar olarak kaplama tipine bağlı olarak elektrot ömrüne, aşınma davranışına ve mekanik özelliklerine olan etkileri analiz edilmiştir. Bu doğrultuda eş altlık malzemeye sahip sadece kaplama türü farklı numuneler üzerinden inceleme gerçekleştirilmiştir. SEP 1220 standardına göre gerçekleştirilen elektrot ömür

testinde galvanil kaplamalı numunede kullanılan elektrotlar 3900 punta sayısına ulaşmış iken galvaniz kaplamalı numunede kullanılan elektrotlar ise 2400 puntaya ulaşabilmiştir. Galvanil malzemenin elektrot ömür testinde daha başarılı olduğu ve otomotiv uygulamalarında daha uzun süre aynı elektrot kullanılarak kaynağa devam edileceğini ifade etmektedir. Bu durum malzeme sarfiyatı, zaman ve işçilik kaybının da önüne geçmektedir. Elektrot ömür testinde her iki kaplamaya ait numunede kullanılan elektrotlar (GA:3900 punta ve GI: 2400 punta sonrası) incelenmiştir (Şekil 3.2). Her iki numunede kullanılan alt elektrot genişliklerinin benzer olduğu ancak üst elektrottaki aşınmalarda farklılıkların yer aldığı tespit edilmiştir. Çalışmada başlangıçta 5520 µm olan elektrot çapının ömür testi sonrasında arttığı belirlenmiştir. GA üst elektrot genişliği 6836 µm iken GI üst elektrot genişliğinin 6614 µm olduğu tespit edilmiştir. GA numunelerinin elektrot ömür testinde daha başarılı olması nedeniyle elektrot genişliğinin de daha az olması beklenmektedir. Aktif elektrot yüzey çapının artması yüksek elektrik iletkenliği ve kaynak bölgesinde düşük akım yoğunluğuna neden olmaktadır. Bu durum elektrot ömür testinde hedeflenen çekirdek çapının elde edilmesini zorlaştırmakta ve elektrot ömür testini olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada GA elektrot çapının, GI elektrot çapından daha büyük olmasının nedeni punta sayılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. GA numunenin elektrot ömür testinde GI numuneninkine kıyasla 1500 adet daha fazla punta atılmıştır. GA numunenin 2400 puntalardaki elektrot genişliği test devam ettiği için ölçülememiştir. Ancak 2400 punta atılmış durumda galvanil kaplamalı malzemede hedeflenen minimum çekirdek çapının üzerinde kaynak çekirdeğinin elde edilmesi elektrot genişliğinin GI numunesininkinden daha az olduğunu düşündürmektedir. Buna ilave olarak ölçülen çekirdek çaplarında GI kaplamada saçınımın daha fazla olduğu da gözlemlenmiştir. Şekil 3.3'ten de görüleceği üzere, elektrot genişliğine ilave olarak GA numuneye ait elektrot yüzeyinin daha dış bükey olması da akım yoğunluğunun düşmesini önleyerek kaliteli kaynak sayısını arttırabilmektedir. Elde edilen sonuçlar galvanil kaplamanın galvaniz kaplamaya kıyasla elektrot ömür testi açısından daha başarılı olduğunu göstermektedir (Başkaya ve diğ., 2023).



Şekil 3.2. GA 3900 punta sonrası (a) alt ve (b) üst elektrot; GI 2400 punta sonrası (c) alt ve (d) üst elektrot dijital mikroskop incelemesi (Başkaya ve diğ., 2023)

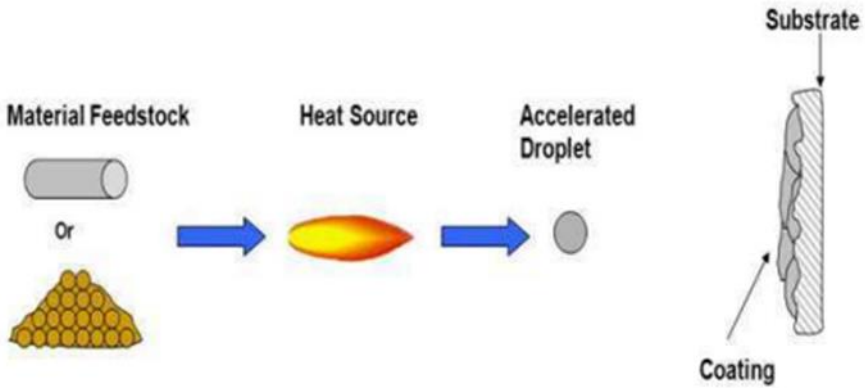


Şekil 3.3. GA 3900 punta sonrası (a) ve (b) GI 2400 punta sonrası üst elektrot profilometre incelemesi (Başkaya ve diğ., 2023)

3.1. Kaplamaya Özgü Genel Süreçler

Termal püskürtme, elektrolitik kaplama ve sıcak daldırma dahil olmak üzere çinko kaplamalar üretmek için kullanılabilecek farklı yöntemler bulunmaktadır (McDevitt, 1998; Keeler ve diğ., 2017; Marder, 2000; Yeomans, 2023).

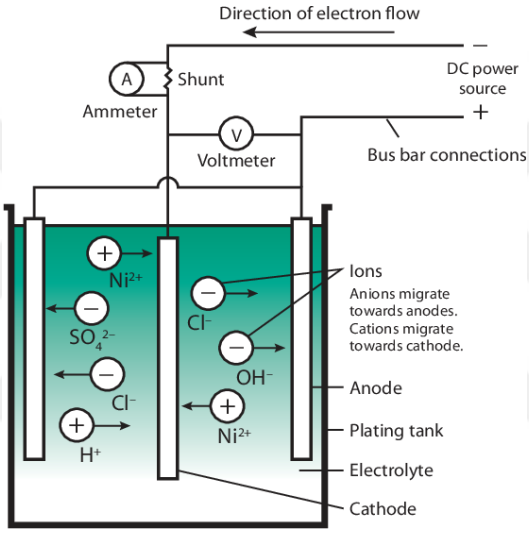
Termal püskürtme yöntemi, temel olarak metalin ergiyik hale getirilip yüksek hızla bir püskürtme gazı vasıtasıyla altlık malzeme yüzeyine gönderilerek kaplanmasıdır (Şekil 3.4). Bu yöntem alev püskürtme, elektrik ark püskürtme ve plazma püskürtme olmak üzere farklı şekillerde uygulanmaktadır. Kaplama malzemeleri tel, toz veya çubuk olarak kullanılmaktadır. Ergiyik kaplama malzemesi, altlık malzeme yüzeyine parçacıklar halinde yapışmaktadır. Bu çarpmanın etkisiyle altlık malzeme ile arayüzeyde mekanik bir bağlanma oluşmaktadır. Püskürtülen parçacıklar üst üste çarpmakta ve birbirlerine bağlanmaktadır. Yüzeye çarptıklarında ısıları azalmakta ve son derece yüksek hızda katılaşma gerçekleşerek kaplamayı oluşturmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen kaplama mikroyapısı katmanlar şeklindedir. Kaplama içerisinde poroziteler, ergimemiş/kısmi ergimiş partiküller, oksitlerin de olması muhtemeldir. Kaplama içinde gözenek ve/veya safsızlıkların olması mekanik ve korozyon özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Ancak kaplama düzgünlüğü; uygulanan termal püskürtme tekniğine ve kaplama parametrelerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Kumar, 2018; Madhu ve diğ., 2015; Younus ve Arshad, 2019; Vourlias ve diğ., 2007; Kahar ve diğ., 2020).



Şekil 3.4. Termal püskürtme yönteminin şematik gösterimi (Kumar, 2018)

Elektrolitik kaplamada, metal iyonlarını içeren elektrolitte bulunan altlık malzemenin elektrik akımı yardımıyla yüzeyine kaplama yapılmaktadır (Şekil 3.5). Bu yöntemde katot (negatif yüklü elektrot) altlık malzeme yani kaplama yapılacak malzeme olmaktadır.

Anot ise pozitif yüklü elektrottur. Bu yöntemde genel olarak anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve elektrolit bulunmaktadır. Elektrolit içerisinde kaplanacak metal iyonlarını ve iletkenliği sağlayan tuzlar bulunmaktadır. Bu kaplama yönteminde kaplama kristal halinde olup, bu kristallerin şekil ve boyutları kaplama kalitesini direkt olarak etkilemektedir. Bu yüzden kaplama yapısını etkileyen akım yoğunluğu, konsantrasyon, sıcaklık ve pH gibi koşulların optimize edilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda kaplama kalınlığı da bu faktörlerden etkilenmektedir. Elektrolitik kaplama ile homojen ve pürüzsüz bir kaplama yüzeyi elde edilebilmekte olup, kaplama kalınlığı da hassas bir şekilde ayarlanabilmektedir (Nickel Institute, 2022; Hegde ve diğ., 2010).



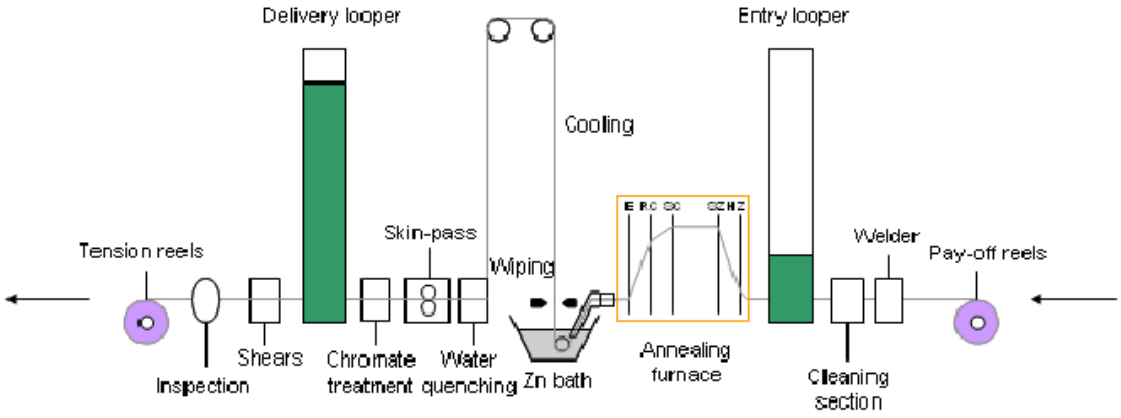
Şekil 3.5. Elektrolitik kaplamanın temel elektron akışını gösteren şematik çizim (Nickel Institute, 2022)

Yukarıda bahsi geçen kaplama yöntemlerinden; ekonomik olması ve sac, tel, boru gibi rulo halindeki yüksek tonajlı çeliklerin bu yöntemle kaplanabilmesi nedeniyle sıcak daldırma çinko kaplama yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (McDevitt, 1998; Keeler ve diğ., 2017; Marder, 2000; Yeomans, 2023). Sıcak daldırma, kaplama yöntemleri arasında bilinen en eski ve en yaygın metottur. Bu üretim metodunda daha çok ergime sıcaklığı düşük metaller (çinko, kalay, alüminyum vb.) kaplama malzemesi olarak tercih edilmektedir (Yeomans, 2023). Sıcak daldırma yöntemi ile çinko kaplama da 2 farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlardan bir tanesi yığın yöntemi olup, şekillendirilmiş veya grup şeklindeki parçalar için daha tercih edilmektedir (Elkoca, 2006). Bu yöntem basit olup çok farklı ebatlara sahip parçaların kaplanmasına olanak sağlamaktadır. Kaplama kalınlığı banyodaki kalma süresi ile ayarlanmaktadır. Bu yöntemin avantajı

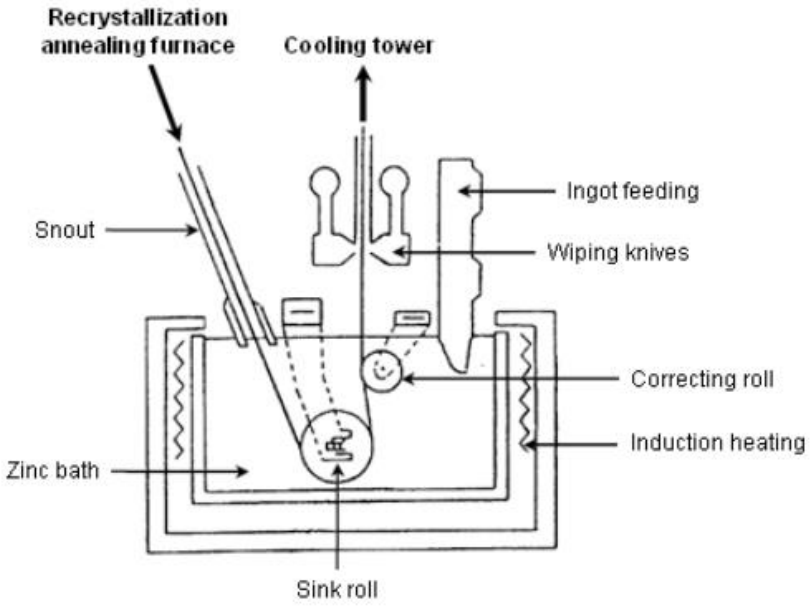
şekillendirilmiş parça üzerine uygulandığı için üst üste binen kısımlar, kaynaklı bölgeler veya kenarlarda tamamıyla kaplanarak sızdırmazlık sağlamaktadır (Elkoca, 2006; Marder, 2000). Sürekli yöntem yığın üretimlerde kullanılmakta olup, şekillendirilmemiş çelik sac, tel gibi malzeme gruplarının kaplanmasında yaygın kullanımı bulunmaktadır (Elkoca, 2006; Marder, 2000).

Sürekli galvanizleme hattına (CGL) ait şematik gösterim Şekil 3.6'da verilmiştir. Sürekli galvanizleme hatlarında genel olarak çinko banyosuna daldırılmadan önce, çelik sac ilk önce organik kirleticileri, oksitler ve diğer yüzey kirleticilerini uzaklaştırmak için elektrolitik veya kimyasal yöntemler kullanılarak temizlenmektedir. Temizlemenin ardından soğuk haddelenen deforme olmuş malzemenin yeniden kristalleşmesini sağlamak, hedeflenen mekanik ve içyapı özelliklerin elde edilmesi amacıyla çelik sac tavlama fırınında belirlenen proses koşullarına göre tavlanmaktadır. Tavlamada malzeme yüzeyinde oksitlenmenin önlenmesi, yüzeydeki demir oksitlerin redüklenmesi için atmosfer kontrollü (N_2/H_2) ortamda tavlama yapılmaktadır. Tavlama ve soğuma adımlarından sonra malzeme çinko potasına girmektedir. Tipik bir galvaniz banyosunun şematik görünümü Şekil 3.7'de bulunmaktadır. Şerit, "snout" adı verilen bir tünel aracılığıyla çinko banyosuna girmektedir. Bu tünel, çelik yüzeyinde oksidasyonu önlemek için atmosfer kontrollü (N_2/H_2) olmaktadır. Pota içerisinde ve dışında şeridin kontrollü bir şekilde hareket etmesini sağlayan merdaneler bulunmaktadır. Şerit potaya girdikçe pota içerisinde hızlı bir şekilde çelik ile kaplama arayüzeyinde çoklu reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar pota kompozisyonunu değiştirdiği için ayarlanan değerleri korumak amacıyla külçe besleme sistemi kullanılmaktadır. Ayrıca banyo sıcaklığı, indüksiyon ısıtma sistemi ile sabit bir değerde tutulmaktadır. Şerit banyo sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta daldırılarak istenmeyen ısı değişimlerini sınırlamak ve kontrollü bir arayüzey reaksiyon sıcaklığı sağlanması hedeflenmektedir. Çinko banyosundan çıkan çelik şerit, şeridin hareketinden kaynaklanan viskoz sürüklenme etkisi nedeniyle aşırı kalınlıkta sıvı çinko ile kaplanmaktadır. Kaplanmış çelik sac, potadan çıkarken yüzeyindeki aşırı kaplama hava bıçakları aracılığıyla sıyrılmakta ve yaklaşık 10 μm'ye düşürülmektedir. Kaplama kalınlığı ayarlanan çelik şerit, soğutma kulesinde kademeli olarak soğutulur ve sıvı çinko katılaşır. Şeritte yüzey düzgünlüğü sağlamak ve hedeflenen pürüzlülüğün elde edilmesi için "skin-pass" adı verilen haddeleme adımından geçmektedir. Bu aşamadan sonra çinko kaplanmış şerit, nihai kullanımına bağlı olarak

depolama sırasında çinkonun korozyonunu önlemek ve korozyon performansını iyileştirmek amacıyla kromatlama işlemine tabi tutulmaktadır (Marder, 2000; Chen 2006; Alvarez, 2020).



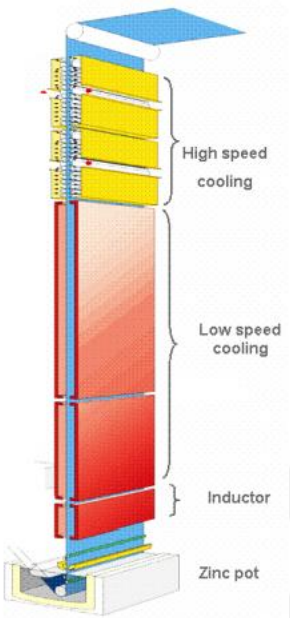
Şekil 3.6. CGL hattının şematik gösterimi (Alvarez, 2020)



Şekil 3.7. Çinko potasının şematik gösterimi (Alvarez, 2020)

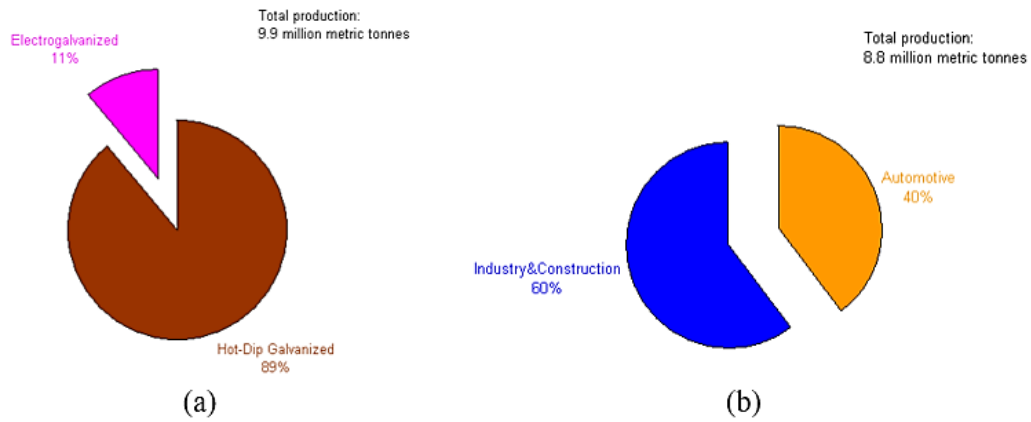
Galvaniz kaplama yerine galvanil kaplama istenildiğinde çinko potasından sonra kaplanan malzeme ısıl işleme tabi tutulmaktadır. Kaplamaya ısıl işlem uygulandığında demirin çinko kaplama içerisine difüze olabilmesi için galvaniz kaplama potasındakinden daha düşük alüminyum kullanılması gerekmektedir. Bahsi geçen proses adımlarını içeren şematik gösterim Şekil 3.8'de sunulmuştur. Çinko kaplama prosesine kadar galvaniz kaplama ile proses adımları aynıdır. Potadan çıkan şerit, iki aşamada soğutma uygulanmaktadır. Aynı hatta hem galvaniz hem de galvanil kaplama yapılabilmekte olup,

galvaniz kaplama yapılacağı zaman potadaki alüminyum miktarı ayarlanmakta ve indüksiyon fırını devre dışı bırakılmaktadır (Marder, 2000; Chen 2006; Alvarez, 2020).



Şekil 3.8. Endüstriyel galvanil kaplama prosesinin şematik gösterimi (Alvarez, 2020)

Bu tez çalışması kapsamında sanayide en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan sürekli galvanizleme proses teknolojisine odaklanılacaktır. Şekil 3.9'da ArcelorMittal firmasının kaplama teknolojilerine ve hedef pazara göre dağılım grafikleri yer almaktadır. Bu grafikler de sürekli galvanizleme hatlarının çinko kaplamada daha yaygın bir kullanımının olduğunu göstermektedir (Alvarez, 2020).



Şekil 3.9. 2012 yılında ArcelorMittal firmasının (a) kaplamalı çelik üretiminin proses teknolojisine ve (b) sıcak daldırma galvanizli çelik üretiminin hedef pazarlara göre dağılımı (Alvarez, 2020)

3.2. Fe-Al Arayüzey Tabakasının Oluşumu ve Etkileri

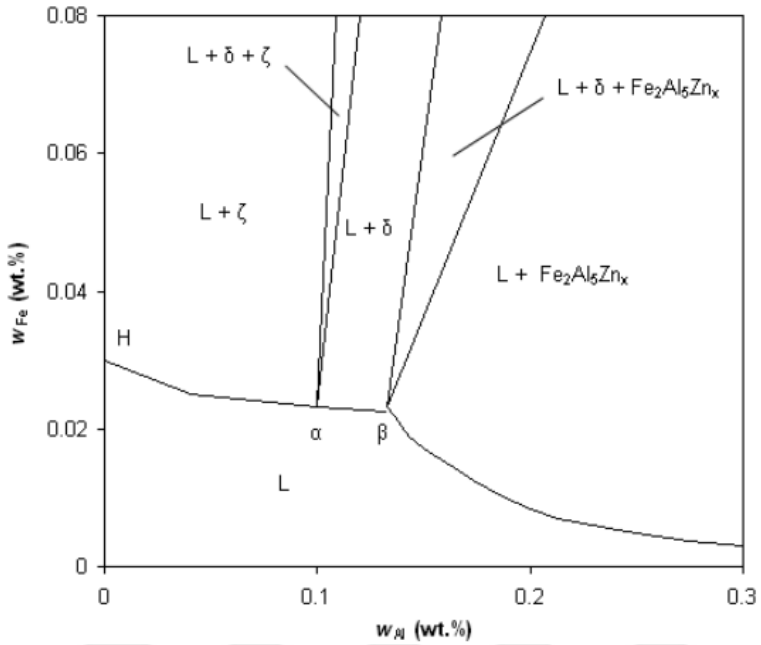
Kaplamanın parlaklığını arttırmak, çinko banyosunun oksidasyonunu azaltmak, çelik ile kaplama arayüzeyindeki yapışma performansını iyileştirmek, Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumunu baskılamak için sürekli galvanizleme çinko banyosuna düşük miktarlarda alüminyum eklenmesi yaygın bir uygulamadır (Marder, 2000; Chen, 2006; Giorgi ve Guillot, 2004; Shawki ve Hamid, 2003; Alvarez, 2020).

Genellikle çinko banyosuna ağırlıkça %0,10 ile %0,30 arasında alüminyum eklenmektedir. Yüzeyde oluşan Fe-Al tabakası Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumunu engellemektedir. Ancak galvanil kaplama yapılacak ise çinko banyosuna daha düşük alüminyum seviyelerinde çalışılmakta olup ağırlıkça %0,10 ile %0,15 alüminyum eklenmektedir. Galvanil fırınına giren Fe-Al tabakası parçalanarak Fe-Zn bileşikleri oluşmaya başlamaktadır (Morimoto ve diğ., 1997; Alvarez, 2020).

Potaya giren malzeme yüzeyinde öncelikle Fe-Al tabakası oluşmaktadır. Fe-Al reaksiyonu, Fe-Zn reaksiyonundan çok daha yüksek bir itici güce sahiptir ve bu nedenle bu reaksiyon, Fe-Al-Zn sisteminde düşük alüminyum içerikleri için bile baskındır. Şekil 3.10, 460 °C'deki Zn-Al-Fe faz diyagramının çinko açısından zengin köşesini göstermektedir. Diyagram incelendiğinde, banyo alüminyum içeriği için üç farklı alan ayırt edilebilmektedir. Sıvı faz ile termodinamik dengede olan intermetalik bileşikler, %0 ile %0,10 Al içeriğinde ζ ($FeZn_{13}$); %0,10 ile %0,134 Al içeriğinde ve GA banyolarında δ ($FeZn_7$) ve %0,134 ile %1,30 Al içeriğinde GI banyolarında $Fe_2Al_5Zn_x$ olarak sınıflandırılmıştır. Demir çözünürlüğünü etkileyebilecek diğer bir faktör çinko banyosunun sıcaklığıdır. Banyo sıcaklığının arttırılması demir çözünürlüğünü artıracaktır (Morimoto ve diğ., 1997; Alvarez, 2020).

Şekil 3. 10'da Zn-Al-Fe faz diyagramının çinko açısından zengin köşesinde gösterildiği gibi, alüminyum ve demirin sıvı çinko içindeki sınırlı çözünürlüğü nedeniyle, genel olarak "dros" olarak adlandırılan parçacıklar çökelecektir. $Fe_2Al_5Zn_x$ banyo yüzeyinin üzerinde yüzer ve yüzeyin temizlenmesi/sıyrılması ile banyodan kolayca çıkarılabilmektedir. Potada daha düşük alüminyum miktarlarında δ-$FeZn_{10}$ (delta) veya ζ-$FeZn_{13}$ (zeta) çökelecektir. Bu intermetaliklerin yoğunluğu sıvı çinkodan daha yüksektir ve bundan dolayı banyonun dibine çökmektedir. Dibe çökelen intermetaliklerin

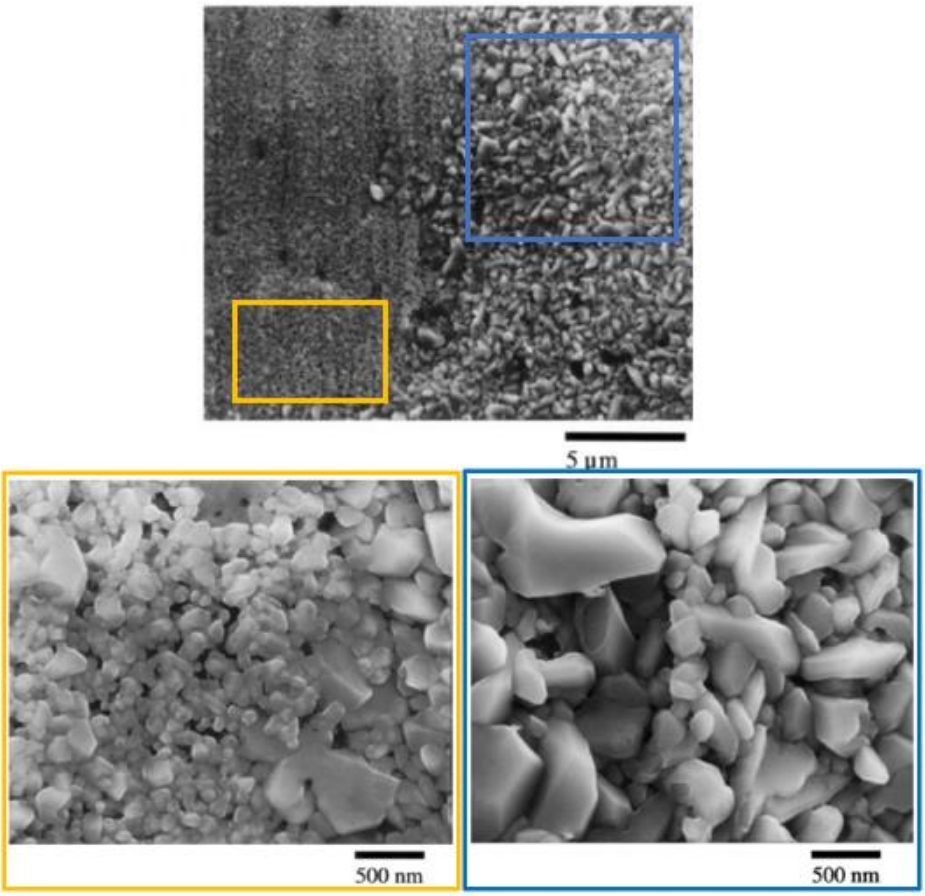
çıkarılmaları daha zordur. Potadaki metallerin (ZnO ve Al_2O_3) oksidasyonu da banyoda dros oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Marder, 2000).



Şekil 3.10. Zn-Fe-Al sisteminde çinko açısından zengin köşesi (L: sıvı; δ: $FeZn_{10}$; ζ: $FeZn_{13}$) (Alvarez, 2020)

Genel olarak potadaki alüminyum içeriğinin arttırılması veya pota sıcaklığının azaltılması, Fe-Al arayüzey tabakasının stabilitesini artıracaktır (Marder, 2000; Toussaint ve diğ., 1998; Giorgi ve Guillot, 2004). Potadaki alüminyum miktarı %0,15'den fazla olduğunda sürekli Fe-Al tabakası oluşmaktadır. Bu arayüzey tabakasının bileşimi ile ilgili literatürde bazı anlaşmazlıklar ve tutarsızlıklar bulunmaktadır. Birçok yazar arayüzey katmanının Zn içeren Fe_2Al_5'ten (genellikle $Fe_2Al_5Zn_x$) oluştuğunu ifade etmektedir (Lin ve diğ., 1995). Diğer araştırmacılar başlangıçtaki çok kısa süre katmanın bir miktar $FeAl_3$ içerdiğini ancak daha sonra katmanın yalnızca $Fe_2Al_5Zn_x$ olduğunu tanımlamıştır (Chen ve diğ., 2008; McDevitt ve diğ., 1977). Genel olarak alüminyum açısından zengin arayüzey tabakasının yaklaşık 250 nm kalınlığa sahip olduğu ve iki alt katmandan oluştuğu bulunmuştur (Şekil 3.11). Altlık olan çelik ile temas halindeki katmanın (alt katman) çok küçük, eş eksenli, sıkı paketlenmiş kristallerden oluşan kompakt bir katmandır (Şekil 3.11). Altlık ile bu katman arasında (311) Fe_2Al_5 || (110)α veya (221) Fe_2Al_5 || (110)α bir yönelim ilişkisi olduğu belirtilmektedir. Diğer katman (üst katman) ise yaklaşık 300-600 nm çapında daha iri, yassı şekilli (pancake) kristallere sahip olup,

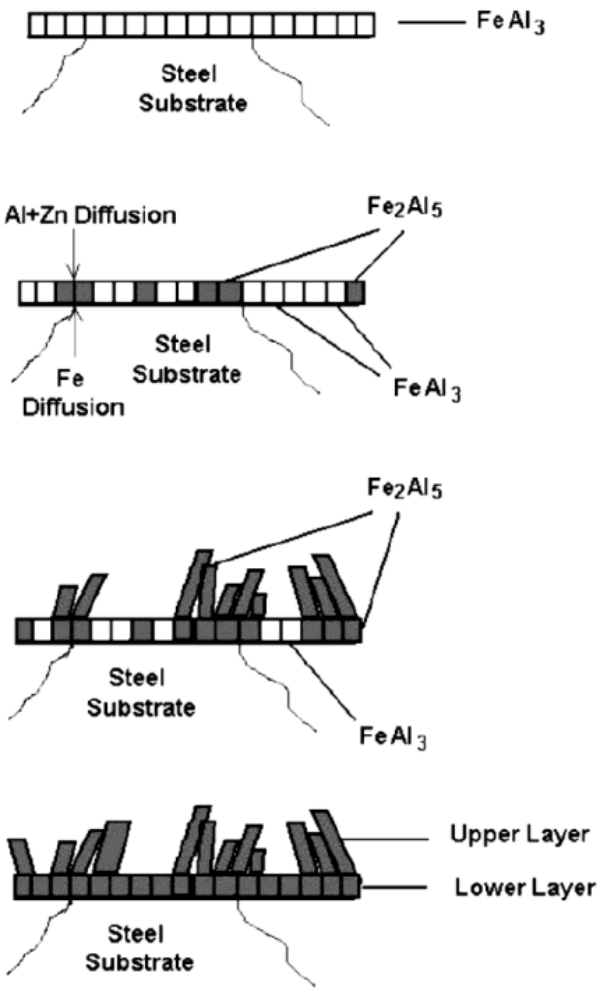
yaklaşık 200 nm kalınlığında sahiptir (Şekil 3.11). Üst katman rastgele kristal yönelimlere, morfolojilere sahiptir ve tane sınırları yüksek açılıdır (Chen ve diğ., 2008).



Şekil 3.11. Arayüzey tabakasının iki katmanını içeren SEM görüntüleri (turuncu bölge: alt katman / mavi bölge: üst katman) (Chen ve diğ., 2008)

Ağırlıkça %0,20 alüminyum içeren çinko potasında galvaniz kaplanmış IF çeliği için arayüzey tabakası oluşumundaki adımlar Chen (2008) tarafından açıklanmış ve Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Çelik, çinko banyosuna daldırıldığında yüzeyinden demir çözünmesi gerçekleşmektedir. Bunu, çelik yüzeyinde kompakt bir ince kristal tabakası oluşturan yarı kararlı $FeAl_3$ fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi takip etmektedir. Bu tabakanın oluşması, çelik yüzeyinden daha fazla demir çözünmesini engellemektedir. Ancak demir, arayüzey tabakası boyunca difüzyon yoluyla çinko banyosuna doğru göç etmeye devam etmektedir. Aynı zamanda çinko ve alüminyum çelik alt tabakaya doğru difüze olmaktadır. Daha sonra metastabil $FeAl_3$, $Fe_2Al_5Zn_x$ fazına dönüşmeye başlar. Bu reaksiyonun ardından, üstte daha kaba bir demir tabakasının büyümesi gerçekleşmektedir. Nihai arayüzey tabakasının morfolojisi iki katmandan oluşmaktadır.

Çelik yüzeyine bitişik olarak, ince ve kompakt yapılı, tercihen yönlenmiş $Fe_2Al_5Zn_x$ kristallerinden oluşan bir alt tabaka ve bu ince tabakanın üzerinde, rastgele yönlenmiş daha kaba $Fe_2Al_5Zn_x$ kristallerinden oluşan bir üst tabaka bulunmaktadır. Arayüzey tabakasında önemli miktarda çinko bulunmasından dolayı, Fe_2Al_5 yerine kimyasal formülü $Fe_2Al_5Zn_x$ olarak kabul edilmektedir (Chen ve diğ., 2008).



Şekil 3.12. Galvanizli IF çeliğinde arayüzey tabakasının oluşumundaki aşamalar (Chen ve diğ., 2008)

Fe-Al fazlarının çekirdeklenmesi deneysel olarak gözlemlenmesi zordur çünkü bu reaksiyonlar oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Çelik/kaplama arayüzeyinde, iki saniye içinde (daldırma ve katılaşma süresi) sürekli bir Fe-Al tabakası oluşmaktadır (Chen ve diğ., 2008).

3.3. Seçici Oksitlenme Davranışı ve Etkileri

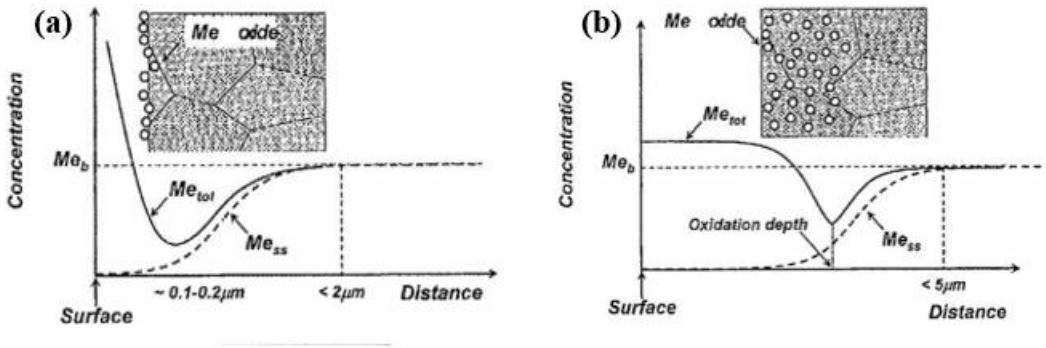
Daha önce açıklandığı gibi çinko potasına daldırma işleminden önce çelik sac kontrollü atmosfer tavlama fırınından geçmekte ve N_2-H_2 atmosfer altında demir oksitler indirgenmektedir. Bununla birlikte, bu atmosferin demir oksitleri azaltabilmesine rağmen Mn, Cr, Al ve Si gibi DP çeliklerinde yaygın olarak kullanılan bazı alaşım elementleri için oksitleyici olduğu da belirtilmelidir. Aslında tavlama işlemi sırasında çelik sacın yüzeyinde bulunan demir oksitlerin tamamen indirgenmesi gerekmektedir (Khondker ve diğ., 2007; De Cooman, 2006; Cho ve diğ., 2013; Loison ve diğ., 2001; Parezanovic ve Spiegel, 2005). Tavlama fırınında oksijen kısmi basıncı kontrol edilmelidir ve bu, sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu yüzden H_2 içeriği ve su buharının kısmi basıncı (dew point "d_p": çiğlenme noktası) değişkenleri kontrol altında tutulmalıdır.

Genel olarak, iç ve dış oksitlenme olmak üzere iki tür seçici oksitlenme bulunmaktadır. Oksijenin içe doğru difüzyonu baskın olduğunda, oksijen yüzey altı bölgelere difüze olur ve bu bölgelerdeki alaşım elementlerinin atomlarıyla karşılaşır, böylece yüzey altında oksitler oluşmaktadır. Bu süreç, iç oksitlenme olarak adlandırılmaktadır. İç oksitlenmenin gerçekleşmesi için bazı kriterlerin sağlanması gerekmektedir (Rapp, 1965);

- A-X alaşımları için (X: çözünen metal), oluşan oksidin Gibbs serbest enerjisi, matriks tarafından oluşturulan en kararlı oksidin Gibbs serbest enerjisinden daha negatif olmalıdır.
- Matriks içerisindeki oksijenin çözünürlüğü ve difüzyon kabiliyeti, çözünmüş oksijenin aktivitesinin oksidasyon reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisini negatif yapacak kadar yüksek olmasını sağlamalıdır.
- Matriks içerisindeki çözünen element konsantrasyonu, kritik konsantrasyonu aşmamalıdır. Kritik konsantrasyonun aşılması durumunda iç oksidasyondan dış oksidasyona geçiş meydana gelmektedir.
- Oksijenin yüzeye nüfuz etmesini ve difüzyonunu engelleyecek bir yüzey filmi bulunmamalıdır.

Dış oksitlenme durumunda, reaktif element atomlarının dışa doğru difüzyonu baskındır. Bu nedenle oksijen, yüzeyde bu atomlarla reaksiyona girerek yüzeyde oksitler oluşturmaktadır (Şekil 3.13) (De Cooman, 2006). Şekil 3.13a'da dış oksitlenme ve Şekil

3.13b'de ise iç oksitlenme meydana gelmektedir. Me_{tot} alaşım elementinin toplam içeriğini ifade ederken, Me_{ss} katı ergiyikteki içeriğini temsil etmektedir (De Cooman, 2006). Oksitlenme tipi; sıcaklık, oksijenin kısmi basıncı ve oksitlenebilir alaşım elementlerinin konsantrasyonuyla ilişkilidir (Khondker ve diğ., 2007; De Cooman, 2006; Loison ve diğ., 2001; Parezanovic ve Spiegel, 2004).



Şekil 3.13. Düşük çiğlenme noktası (a) ve yüksek çiğlenme noktası (b) atmosferlerinde seçici oksitlenme mekanizması (De Cooman, 2006)

Wagner teorisi, Carl Wagner tarafından geliştirilen ve metallerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyon davranışlarını açıklayan bir modeldir. Bu teori, özellikle metal yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının büyüme kinetiğini ve mekanizmasını anlamak için kullanılmaktadır (Morin ve diğ., 1972; Himmel ve diğ., 1953; Young, 2011). Wagner'in teorisinde, ikili alaşım tek kristalleri için iç ve dış oksidasyon arasındaki geçişi belirleyen bir kriter bulunmaktadır. Yapılan varsayımlar aşağıdadır;

- Oksit tabakası yoğun, gözeneksizdir ve metal yüzeyine iyi bir şekilde yapışmıştır.
- Metaldeki oksijen çözünürlüğü sınırlıdır.
- Metal/oksit ve oksit/gaz arayüzeylerinde oksit boyunca herhangi bir uzay yükü etkisi yoktur.
- Oksit tabakasının her noktasında ve arayüzeylerde yerel termodinamik denge sağlanmıştır.

Wagner teorisinin temel varsayımı, yoğun oksit tabakası boyunca elektronların taşınmasıyla ilişkili katyon ve/veya anyonların latis difüzyonunun, genel oksidasyon reaksiyonunda hızı belirleyen adım olduğudur.

Tek kristalli bir ikili sistemde, oksitlenen element X'in kütle molar fraksiyonu Eşitlik (3.1) de verildiği gibi kritik bir değeri ($N^{-X}_{,crit}$) aştığında, iç oksitlenmeden dış oksitlenmeye geçiş gerçekleşmektedir.

$$N^{-x}_{crit} = \left(\frac{g^{*}V_{m}\pi D_{o}N_{o}}{2V_{xo\upsilon}\upsilon D_{x}}\right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Burada N_o, yüzeyde çözünmüş oksijenin molar oranıdır. V_m alaşımın molar hacmi, $V_{xo\upsilon}$ ise $XO\upsilon$ oksidinin molar hacmidir. g* ise içe doğru oksijen difüzyonunu tamamen engelleyen oksitlerin kritik hacim oranını ifade etmektedir. Rapp'a göre g* değeri 0.3'e eşittir (Rapp, 1965). Ayrıca bu modelde çözünürlüğün ihmal edilebilir olduğu varsayılmaktadır. D_o, oksijenin difüzyon katsayısını ifade etmektedir ve Eşitlik (3.2) de belirtilmiştir.

$$D_o = D'_o \exp(-Q_o/RT) \quad (3.2)$$

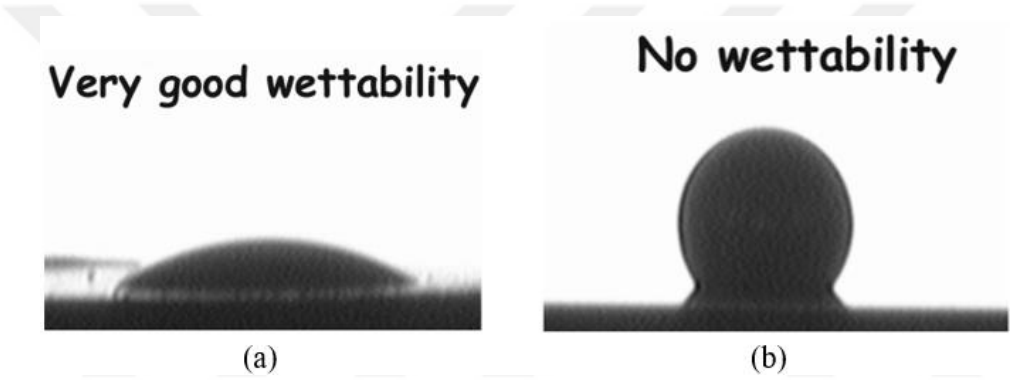
D_B alaşım elementinin difüzyon katsayısı olup Eşitlik (3.3) de verilmiştir (Rapp, 1965).

$$D_B = D'_o \exp(-Q_B/RT) \quad (3.3)$$

Yukarıda bahsedildiği gibi, Wagner denklemi ikili tek kristal geometrisini varsaymaktadır. Ayrıca tane sınırları, dislokasyonlar ve farklı alaşım elementleri arasındaki etkileşimleri dikkate alınmamıştır. Gerçekte ise özellikle TRIP, TWIP ve DP çeliklerinde tavlama sırasında tane sınırlarının, birden fazla fazın veya alaşım elementleri arasındaki etkileşimlerin, N^{-x}_{crit} değerini etkileyeceği göz önünde bulundurulmalıdır (De Cooman, 2006; Rapp, 1965). Gerçek çeliklerde farklı alaşım elementlerinin katkıları dikkate alındığında, Wagner modeli denklem 3.4 şekilde yazılabilir. Denklemin (3.4) sol tarafı oksitlenebilir alaşım elementlerinin dışa doğru difüzyonunun toplamını, sağ tarafı ise oksijenin içe doğru difüzyonunu temsil etmektedir. Sol taraf daha büyük olduğunda dış oksitlenme, sağ taraf daha büyük olduğunda ise seçici oksitlenme modu iç oksitlenme olmaktadır (Grabke ve diğ., 1995).

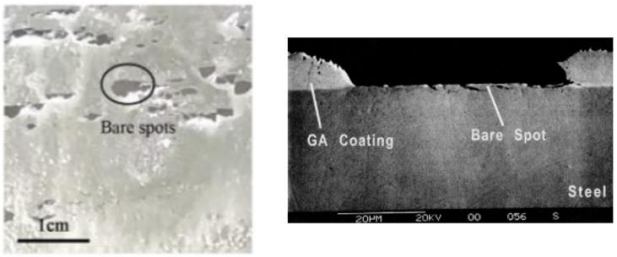
$$\sum Nx(V_{xo\upsilon}\upsilon D_x)^{1/2} = \left(\frac{g^{*}V_{m}\pi D_{o}N_{o}}{2}\right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Çelik yüzeyindeki alaşım elementlerinin seçici oksitlenmesi, galvanizleme sırasında zayıf reaktif ıslanmaya neden olmaktadır. Alaşım elementlerinin (altlık malzeme kimyasal kompozisyon farklılığı, DP ile IF) farkına bağlı olarak yüzey ıslanabilirliği yani çinko banyosunda yüzeyin çinko damlasıyla ıslanma davranışı incelenmiş (Şekil 3.14). Yüzey ıslanabilirliği, bir sıvının katı bir yüzeyle temas ettiğinde yayılma veya damlacık oluşturma eğilimini ifade etmektedir. Bu özellik, yüzeyin hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu iten) olma derecesini belirlemektedir. Temas açısı ölçümleriyle yapılan değerlendirmede temas açısının < 90° olduğu durumda sıvının yüzeyi iyi ıslatabilidiği ve yüzeyin hidrofilik olduğu anlaşılmaktadır. Ancak temas açısı > 90° olduğunda yüzeyin ıslatılma kabiliyeti düşük olup yüzey hidrofobiktir (Spiegel ve Parezanović, 2014).



Şekil 3.14. -60˚C çiğlenme noktasında tavlanmış IF çeliği (a) ve DP çeliğinin (b) 3 saniye boyunca temas eden çinko damlasının temas açısının değerlendirilmesi (Spiegel ve Parezanović, 2014)

Yüzeydeki oksitler, çinko banyosundaki alüminyumun, altlık malzeme olan çelikteki demirle reaksiyona girerek istenen Fe-Al arayüzey tabakasının oluşmasını engellemektedir. Bu durum, galvaniz kaplamada çıplak nokta kusurlarının (Şekil 3.15) oluşmasına ve kaplama kalitesinin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır (Spiegel ve Parezanović, 2014; Yang ve diğ., 2020; Khondker ve diğ., 2007; De Cooman, 2006).



Şekil 3.15. Çinko kaplama sonrası çıplak bölgelerin olduğu kaplama yüzeyi (Yang ve diğ., 2020; Alvarez, 2020)

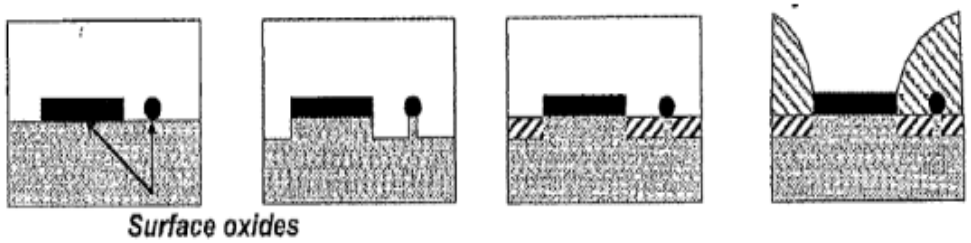
Özellikle çelik yüzeyinde silisyum içerikli oksitler, yüzeyin Mn_2SiO_4 ve SiO_2 ile tamamen kaplanması nedeniyle ıslanabilirlik sorunlarına yol açmaktadır. Ancak, silisyum içeren çeliklerin reaktif ıslanabilirliğinin, tavlama atmosferinin oksijen kısmi basıncını -35 °C çiğlenme noktası yerine -26 °C çiğlenme noktası seviyesine artırarak iyileştirilebileceği belirtilmiştir. Bu durumda -35 °C çiğlenme noktasında zayıf ıslanabilirlik, çelik yüzeyinin amorf SiO_2 ile tamamen kaplanmasına bağlanmıştır. Buna karşılık, -26 °C çiğlenme noktasında gözlemlenen iyileştirilmiş ıslanma ise oksit tabakasında yeterli yoğunlukta deliklerin varlığına atfedilmiştir (Mahieu ve diğ., 2002; Mahieu ve diğ., 2000). Ayrıca, bu çeliklerin ıslanabilirliğini artırmak için silisyum elementinin kısmen veya tamamen alüminyum/fosfor ile değiştirilmesi de bir alternatif olarak düşünülmelidir. Silisyum alaşım elementinin alüminyum ile değiştirilmesi durumunda, yüzeyin kısmen $MnAl_2O_4$ ile kaplanmasının zayıf galvanizlenebilirliğe neden olmadığı belirtilmektedir (Mahieu ve diğ., 2000; Mahieu ve diğ., 2002; Mahieu ve diğ., 2004).

Oksit morfolojisinin, reaktif ıslanmayı teşvik etmek için kritik bir faktör olduğu da ifade edilmektedir. Örneğin, çelik yüzeyinin tamamen sürekli ve gözeneksiz oksit filmleri ile kaplanmasının, zayıf reaktif ıslanma ile sonuçlandığı belirtilmiştir (Mahieu vediğ., 2002; Bellhouse ve McDermid, 2011). Diğer araştırmacılar, yüzeyde geniş aralıklı ve büyük oksitlerin bulunduğu durumlarda iyi reaktif ıslanmanın gerçekleşebileceğini göstermiştir. Çünkü bu durumda, bu oksit parçaları arasında Fe_2Al_5 arayüzey tabakası oluşabilmektedir (Bellhouse ve McDermid, 2011).

Oksit partiküllerinin arasındaki çatlaklar, sıvı çinkonun oksit ile altlık malzeme arasına nüfuz etmesine olanak tanıyarak iyi reaktif ıslanmayı destekleyen bir diğer faktördür. Oksidin yüzeyden çatlaması ve soyulması, büyük olasılıkla oksit ile altlık malzeme arasındaki termal genleşme katsayılarındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu fark, soğuma sırasında okside büyük gerilmeler uygulanmasına neden olmuştur (Bellhouse ve McDermid, 2011).

Oksit partiküllerinin veya tabakalarının boyutu ile kalınlığı da ıslanabilirliğini etkileyebilmektedir. Oksit parçacıkları ince olduğunda çevresindeki çeliğin çözünmesi, bu parçacıkların yüzeyden uzaklaştırılmasına veya arayüzey tabakasına dahil edilmesine neden olabilmektedir (De Cooman, 2006; Bellhouse ve McDermid, 2011). Örneğin, TiNb IF çeliklerinde genellikle mangan ve fosfor içeren 100 nm boyutlarında olan küçük oksit

parçacıklarının arayüzey tabakasına gömüldüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.16). Bu oksitlerin varlığı, homojen bir arayüzey tabakasının oluşumunu engellememiştir. Ayrıca galvanizlenmiş numunelerde kaplama kusurları da görülmemiştir (De Cooman, 2006).



Şekil 3.16. Dış oksitlenmenin kaplama oluşumu üzerindeki etkisinin şematik gösterimi (De Cooman, 2006)

Çelik yüzeylerinde reaktif ıslanmayı teşvik etmek için başka yöntemler de önerilmektedir. Örneğin, yüzeyde mangan oksit (MnO) olduğu durumunda %0,20 alüminyum içeren bir banyo ile 460 °C'de (sürekli galvanizleme için tipik pota sıcaklığı) MnO ile teması halinde aşağıdaki reaksiyon yoluyla indirgenmesinin termodinamik olarak mümkün olduğu gösterilmiştir. MnO yapısının indirgenmesi sayesinde ağırlıkça %1,5 mangan içeren çelikler, manganın seçici oksidasyonuna rağmen uygun bir şekilde galvanizlenebileceği ifade edilmektedir (Khondker ve diğ., 2007). Hatta çelikte ağırlıkça %5,1 mangan bulunması durumunda bile Eşitlik (3.5)'teki aluminotermik reaksiyon nedeniyle reaktif ıslanmanın uygun olabileceği gösterilmiştir (Alibeigi ve diğ., 2011).

$$3MnO + 2[Al] \rightarrow Al_2O_3 + 3[Mn] \quad (3.5)$$

Başka bir araştırmada ağırlıkça %5,1 Mn içeren çelik üzerinde, geleneksel -30 °C çiğlenme noktası ve %95 N_2-%5 H_2 atmosferinde 770 °C'de 600 saniye tavlama yapılarak 410 nm kalınlığında, kompakt ve stokiyometrik MnO oksit filmleri büyütülmüştür. Daha sonra bu oksit filmine sahip malzeme, ağırlıkça %0,2 çözünmüş alüminyum içeren çinko banyosu ile 460 °C'de çeşitli daldırma süreleri boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Tüm daldırma sürelerinde MnO film kalınlığında önemli azalmaların olduğu gözlemlenmiştir. 4 saniyelik bir daldırma süresi sonunda kalınlık yaklaşık 90 nm azalmıştır. MnO-Zn arayüzeyi boyunca oksijen içeriğinin azaldığı ve kısmen ayrışmış bir Mn metal-MnO tabakası bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca MnO-Zn ara yüzünde zenginleştirilmiş bir tabakanın tespit edildiği ve bunun Al_2O_3 olduğu belirlenmiştir (Kavitha ve McDermid, 2011).

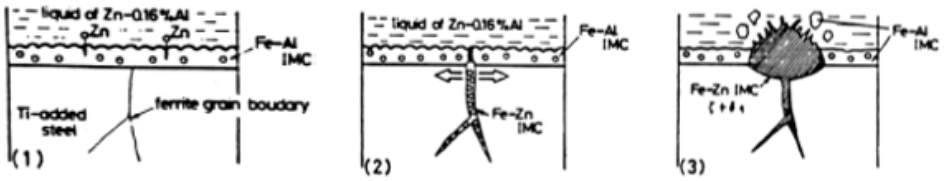
3.4. Fe-Al Arayüzey Tabakasının Bozulması

$Fe_2Al_5Zn_x$ tabakasının Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumunu tamamen engellemek yerine yalnızca geciktirdiği ve etkisinin geçici olduğu belirtilmektedir. Yüksek alüminyum içeriğine sahip banyolarda uzun daldırma süreleri sonrasında oluşan kalın $Fe_2Al_5Zn_x$ tabakaları bile yok olacaktır. Arayüzey tabakasının bozulmasını etkileyen birkaç parametre bulunmaktadır. Bunlar; banyo içerisindeki alüminyum konsantrasyonu, altlık malzemenin tane boyutu, pota sıcaklığı, şerit giriş sıcaklığı ve yüzey pürüzlülüğü gibi parametrelerdir (Marder, 2000).

Fe-Al arayüzey tabakasının bozulması için birkaç mekanizma üzerinde durulmaktadır. Örneğin arayüzey tabakasının bozulmasının ilk adımının, tabakanın çinko veya alüminyum ile zenginleşmesi olduğu gösterilmiştir. İkinci adımda ise zenginleşmiş Fe_2Al_5 tabakasının delta kristallerine dönüştüğü belirtilmektedir (Guttmann, 1994).

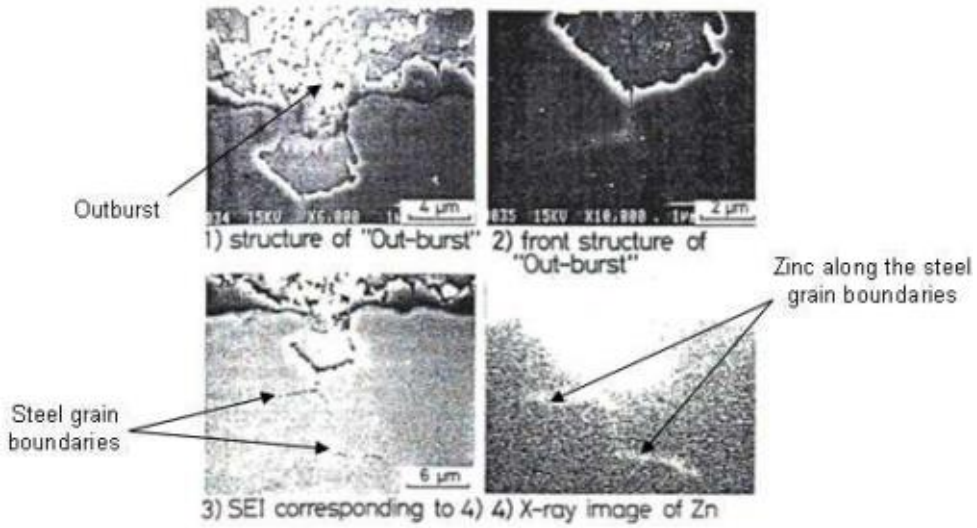
Bazı araştırmacılar, $Fe_2Al_5Zn_x$ tabakasının bozulmasını açıklamak için termodinamik denge teorisini kullanmıştır. Kaplama/altlık malzeme arayüzeyindeki bazı bölgelerde az miktarda alüminyum bulunduğunda, çinko atomları ferrit tane sınırları boyunca altlığa doğru ilerler. Tane sınırları, çinko difüzyonu için kısa devre yolları olarak işlev görmektedir. Çinko, malzemeye ulaştığında demirle reaksiyona girer ve doygun hale gelir. Bunun sonucunda, Fe_2Al_5 arayüzey tabakası/altlık malzeme arayüzeyinde Fe-Zn intermetalik fazları oluşur ve bu fazlar mekanik olarak $Fe_2Al_5Zn_x$ tabakasını parçalayarak banyo içine uzaklaştırır (Marder, 2000). Diğer araştırmalarda, arayüzey tabakasının bozulmasının fışkırma (outburst) mekanizması ile gerçekleşmediğini ve bozulmanın ana nedeninin arayüzey tabakasının altlık malzemeye çözünmesi ve muhtemelen gamma fazı tarafından tüketilmesi olduğunu öne sürmüştür. Bu mekanizma, altlık ile arayüzey tabakası arasındaki alüminyum konsantrasyon gradyanı dikkate alınarak açıklanabilir. Gözlemler, arayüzey tabakasının kalınlığının zamanla azaldığını ve ayrıca kaplama/altlık arayüzeyine yakın bölgelerde alt tabakadaki alüminyum konsantrasyonunun, arayüzey tabakasının kaybolmasıyla birlikte arttığını göstermiştir. Bu koşullar ve gözlemler, arayüzey tabakasının bu tabakadan alt tabakaya Al difüzyonu ile çözündüğü bir çözünme mekanizmasının olduğu desteklemektedir (Marder, 2000).

Fe-Al arayüzey tabakasının bozulması çoklu mekanizmalar ile açıklanabilir. Bu mekanizmalardan birincisi; alüminyum veya çinko elementlerinden birinin arayüzey tabakasında zenginleşmesi sonucu açığa çıkmaktadır. Bu zenginleşme, katı çözelti sınırına ulaştığında, doygun hale gelen arayüzey tabakası diğer fazlara dönüşmektedir. Ancak bu mekanizma kullanılarak, arayüzey tabakasının mekanik olarak bozulması açıklanamamaktadır (Marder, 2000; Guttmann, 1994). Öte yandan bozulma arayüzey tabakası yakınında alüminyumun tükenmesi ile de açığa çıkabilir. Bu tükenme nedeniyle arayüzey tabakası çözünür ve diğer Fe-Zn fazları oluşur. Ayrıca Şekil 3.17'de gösterildiği gibi, çelik yüzeyinde oluşan ince Fe_2Al_5 arayüzey tabakası içerisinden çinko tane sınırlarına yayılmaktadır. Tane sınırında FeZn intermetaliklerin oluşması hacimsel genleşmeye neden olmakta ve bu durum Fe_2Al_5 arayüzey tabakasında çatlaklar oluşturmaktadır. Fışkırma yapısı, çatlakların arasından hücum eden sıvı çinko ile demirin doğrudan reaksiyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Altlık malzeme olan çeliğin tane sınırlarında Fe_2Al_5 çökelmesi nedeniyle tane sınırlarında, tane içi bölgelerine göre daha büyük bir alüminyum tükenmesi meydana gelmektedir. Çinko banyosundaki alüminyum tükenmesinin bir diğer faktörü olarak, yüzey oksitlerinin banyo Al elementi tarafından indirgenmesi de düşünülebilir (Khondker ve diğ., 2007; Hisamatsu, 1989). Şekil 3.17'deki gösterim, ağırlıkça %0,16 Al içeren bir çinko potasında 450 °C'de uzun süreli daldırma sırasında 5 µm kalınlığındaki Fe_2Al_5 tabakasının bozulmasını anlatmaktadır (Alvarez, 2020).



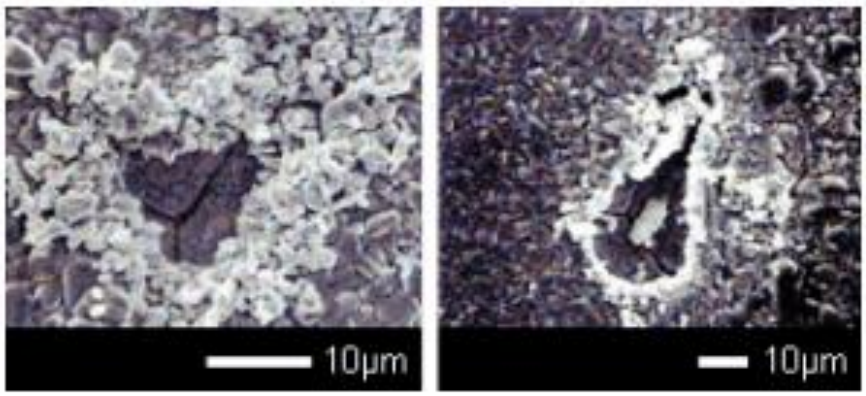
Şekil 3.17. Altlık malzeme tane sınırlarında Fe-Zn fazı büyümesinin oluşumuna ilişkin şematik gösterim (Hisamatsu, 1989)

Hisamatsu, çelik tane sınırlarının fışkırma için tercihli yöreler olduğunu doğrulamıştır. Şekil 3.18'de çelik/çinko arayüzeyindeki fışkırmanın kesit görünümü yer almaktadır. Çelik tane sınırları boyunca çinkonun varlığı da görünmektedir (Alvarez, 2020)



Şekil 3.18. Fışkırma bölgesinin detaylı kesit incelemesi (Alvarez, 2020)

Hisamatsu'ya ilave olarak başka araştırmacılar da fışkırma olayının çelik tane sınırlarının yüzeye çıktığı bölgelerde öncelikli olarak oluştuğuna dair yeni deneysel kanıtlar sunmuştur (Şekil 3.19). Fe-Zn bileşiklerinin ve çinko kaplamanın seçici çözünmesinden sonra çeliğin üçlü tane sınırı açıkça görülmektedir. Bu üçlü tane sınırı, $Fe_2Al_5Zn_x$ tabakası ile çevrilidir. Bu gözlem fışkırmaların, çeliğin üçlü tane sınırlarının yüzeye çıktığı bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir (Alvarez, 2020).



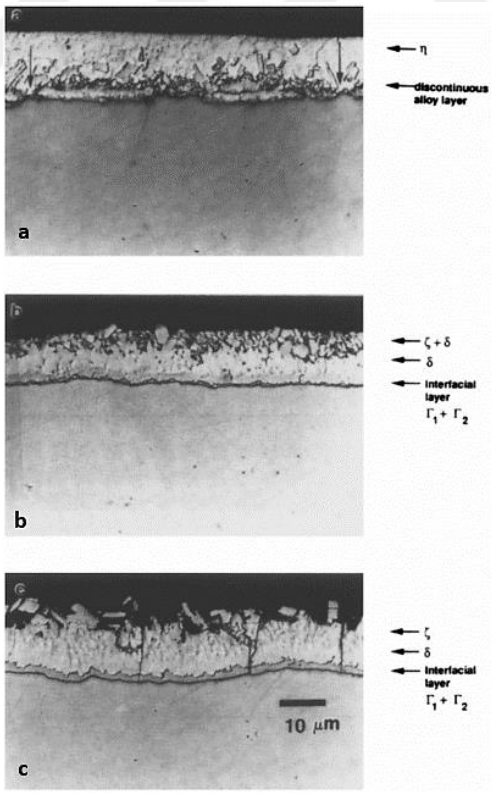
Şekil 3.19. Fışkırmaların çeliğin üçlü tane sınırlarının yüzeye çıktığı bölgelerdeki konumu (Alvarez, 2020)

Zn atomları altlığa ulaştığında, Fe_2Al_5/altlık arayüzeyinde Fe-Zn intermetalikleri oluşabilir. Çinkonun arayüzey tabakasından kısa devre yollarını kullanarak difüze olabileceği ve bu tabakayı dengesizleştirebileceği belirtilmiştir. Aslında Fe-Zn intermetalikleri tane sınırlarında çekirdeklenir, fışkırmalar oluşturur ve ardından yatay

olarak büyümeye devam eder. Son olarak, bu süreç arayüzey tabakasını mekanik olarak parçalayarak etrafındaki banyoya taşır (Marder, 2000; Guttmann, 1994).

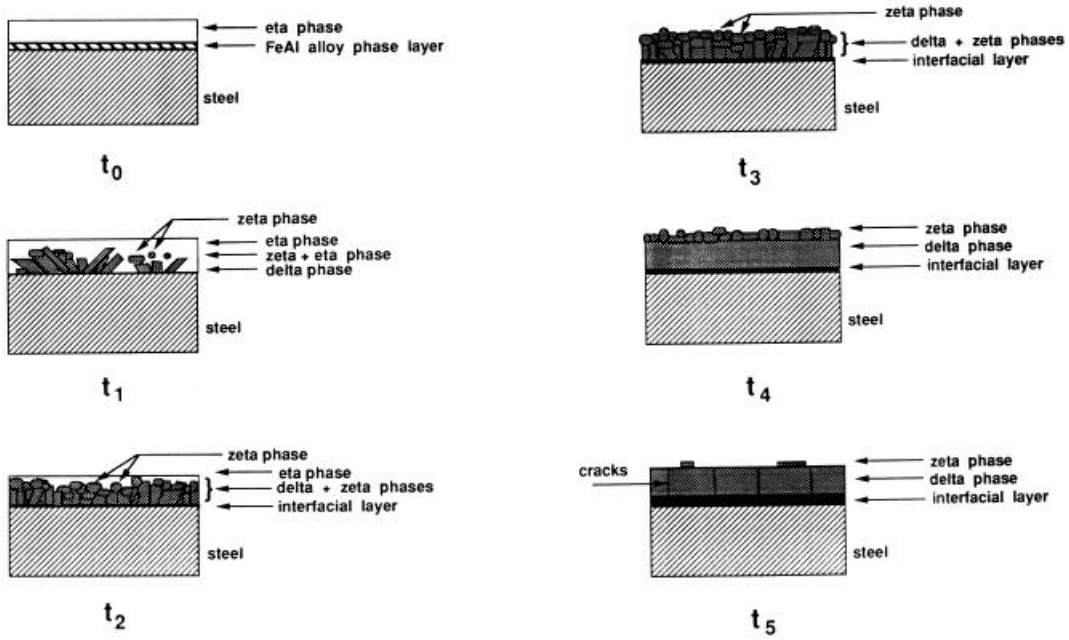
3.5. Galvanil Kaplamalar ve Karakteristik Özellikleri

Galvanil kaplamalar endüstriyel açıdan 3 farklı mikroyapı sınıflandırılması açısından değerlendirilmektedir (Marder, 2000). Bu yapılardan birincisi "Tip 0" olarak ifade edilir ve bu kaplama büyük ölçüde zeta (ζ) fazını içeren az alaşımlanmış bir kaplamadır. İkincisi "Tip 1" olarak ifade edilir ve bu kaplama 1 μm'den daha ince gamma (Γ) fazı ve çoğunlukla delta (δ) fazının olduğu optimum alaşımlı kaplamayı temsil etmektedir. Ayrıca az miktarda zeta (ζ) fazı da bu kaplamada yer almaktadır. Üçüncüsü ise "Tip 2" olarak ifade edilmekte olup, kaplama 1 μm'den daha kalın gamma (Γ) fazı ve kaplama/çelik arayüzeyine dik yönde bazal düzlem çatlaklarına sahip bir delta (δ) fazı içeren aşırı alaşımlı kaplamayı temsil etmektedir. Bu fazlara ilave olarak en üstte yer yer zeta (ζ) fazı da bulunmaktadır. Tüm bu kaplamaların kesitleri ve sahip oldukları mikroyapılar Şekil 3.20'de sunulmuştur (Marder, 2000).



Şekil 3.20. Galvanil kaplamanın (a) Tip 0, (b) Tip 1 ve (c) Tip 2 oluşumlarının temsili gösterimi (Marder, 2000)

Bu sonuçlar, tamamen alaşımlı bir galvanil kaplamanın mikroyapısının gelişimi sırasında meydana gelen olayların sırasını açıklayan bir modelin geliştirilmesine yol açmıştır (Şekil 3.21). Galvanil kaplamaların oluşum kinetiği; büyük ölçüde proses parametrelerine, banyo ve çeliğin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır (Marder, 2000).



Şekil 3.21. Galvanil kaplama yapısının gelişimini açıklayan modelin şematik gösterimi (Marder, 2000)

Şekil 3. 21'de verilen modelin zaman sırasına göre detaylı aktarımı aşağıda verilmiştir:

t_0: Alüminyum ve demir arasındaki reaksiyon sonucu yüzeyde bir arayüzey tabakası (Fe_2Al_5) oluşmaktadır. Bu tabakanın varlığı, Fe-Zn intermetalik intermetaliklerin oluşumunu engellemektedir. Oluşan bu arayüzey tabakasının etkinliği çinko banyosundaki alüminyum miktarına, galvanizleme banyosunun sıcaklığına ve daldırma süresine bağlıdır. Çinko banyosundaki çözünmüş alüminyum içeriği arttıkça, arayüzey tabakasının kalınlığı ve kararlılığı artmaktadır. Bu durum arayüzey tabakasının bozunmasını geciktirmektedir. Düşük alüminyum içeren banyolarda (Galvanil kaplama banyoları gibi), banyo sıcaklığı arttığında alüminyum alımı azalır ve arayüzey tabakasının bozunması hızlanmaktadır. Bunun nedeni, banyo sıcaklığının artmasıyla birlikte çinkonun arayüzey tabakasına ve tane sınırlarına daha hızlı difüze olmasıdır. Düşük alüminyum içeren çinko banyolarında, reaksiyon süresinin azalmasıyla birlikte

alüminyum alımı azaldığından, arayüzey tabakasının bozulması çok kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşmektedir (Marder, 2000; Chen ve diğ., 2008).

t_1: Bu aşamada, tavlama sırasında arayüzey tabakası bozulmaktadır. Kaplama/çelik arayüzeyinde zeta (ζ) fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi gerçekleşmektedir. Çeliğin kimyasal kompozisyonu, galvanil sıcaklığı ve süresi çinkonun arayüzey tabakası boyunca difüzyon hızını ve dolayısıyla tabakanın bozulma hızını etkilemektedir. t_1 aşamasına ait mikroyapı, Tip 0 galvanil olarak adlandırılmaktadır (Marder, 2000).

t_2: Kaplamanın tavlama prosesi devam ettikçe, daha önce çekirdeklenen zeta (ζ) fazı, delta (δ) fazına dönüşmektedir. Sıvı eta (η) fazında demirin aşırı doygun hale gelmesi veya soğuma sırasında ek zeta (ζ) fazı da çekirdeklenebilir. Kaplama/çelik arayüzeyinde gamma (Γ) fazı oluşur (Marder, 2000).

t_3: Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumu nedeniyle çinkonun tüketilmesi sonucunda sıvı çinko fazı tamamen tükenmektedir. Delta (δ) fazı oluşmaya devam ettikçe kaplamadaki demir konsantrasyonu artar, zeta (ζ) fazını yüzeye iter ve sabit bir 1 μm kalınlığında gamma (Γ) fazını korur. Bu mikroyapı, Şekil 3.20'de gösterilen Tip 1 olarak değerlendirilmektedir (Marder, 2000).

t_4: Daha uzun süre sıcaklığa maruz kalındığında, delta (δ) fazının difüzyonel büyümesi kaplamanın yüzeyine doğru devam eder ve zeta (ζ) fazını tüketirken gamma (Γ) fazın sabit 1 μm kalınlığını korumaya devam etmektedir (Marder, 2000).

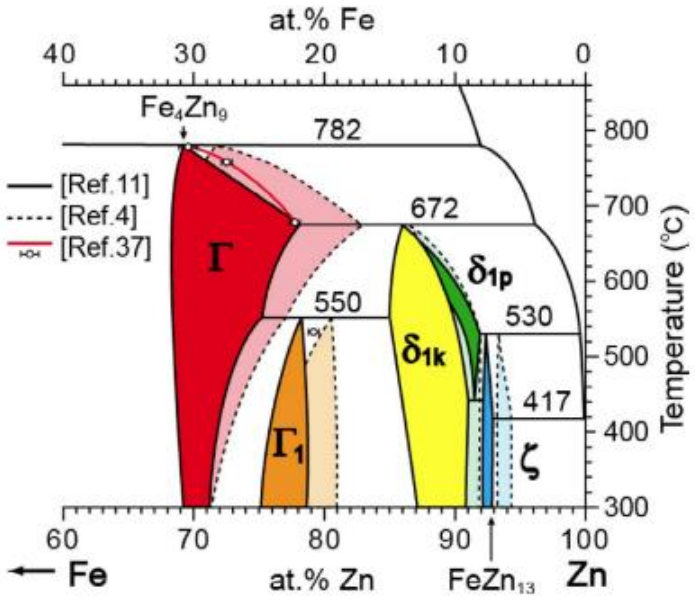
t_5: Delta (δ) fazı yüzeye ulaştığında, δ fazı Fe-Zn/çelik difüzyon çiftinin çinko açısından zengin tarafı olarak işlev görür ve δ fazı pahasına Γ fazının büyümesi devam eder. δ fazının kaplama/çelik arayüzeyine dik bazal düzlemleri boyunca çatlaklar oluşur. Bu mikroyapı, Tip 2 galvanil kaplama yapısını temsil etmektedir (Marder, 2000).

Çeliğin bileşimine, çinko banyosunun sıcaklığı ve bileşimine, kaplanmış parçanın kalınlığına, banyoda kalma süresine, yüzey koşullarına, soğutma yöntemi ve hızına bağlı olarak çeşitli Fe-Zn intermetalik bileşiklerinden oluşan bir kaplama meydana gelmektedir. Kaplamada yer alan intermetaliklerin her biri farklı bileşim ve kalınlıklara sahiptir (Tablo 3.1). Bahsi geçen intermetaliklerin gösterimi Yunan alfabesi harfleriyle yapılmaktadır. İntermetaliklerin sadece bileşim ve morfoloji açısından değil mekanik

özellikler açısından da farklılıklar sergilemektedir. Çelik yüzeyine en yakın olan faz, Γ fazıdır ve ağırlıkça %23-28 arasında demir içermekte olup morfolojisi düzlemseldir. Son araştırmalar, gamma1 (Γ1) fazının yalnızca bileşim ve kristal yapısı açısından değil, aynı zamanda demir içeriği bakımından da Γ fazından farklı olduğunu göstermiştir. Bu fazın demir içeriği ağırlıkça %17-19,5 arasındadır. Bu fazın morfolojisi de yine düzlemseldir. Sütunlu bir yapıya sahip olan delta δ fazı, ağırlıkça %7-11,5 demir içermektedir. Bu faz, δ1k (çelik yüzeyine daha yakın) ve δ1p olmak üzere iki varyasyona sahiptir. Bu varyasyonlar, kristal kafes boyutları ve bileşimleri açısından hafif farklılıklar göstermektedir. δ fazının üstünde ağırlıkça %5-6,2 demir içeren ve zeta (ζ) fazı olarak adlandırılan bir intermetalik bulunmaktadır. Bu faz da sütunlu bir morfolojiye sahiptir. Galvanil kaplamadaki intermetaliklerin oluşumu, Fe-Zn ikili faz diyagramı (Şekil 3.22) tarafından belirlenmektedir (Pokorny ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2015; Inui ve diğ., 2018; Marder, 2000; Pokorny ve diğ., 2016; Chung ve diğ., 2019).

Tablo 3.1. Fe–Zn fazlarının kristalografik özellikleri (Wang ve diğ., 2015)

Faz	Formül	Kristal yapısı	Latis parametreleri (nm)
ζ	$FeZn_{13–15}$	Monoklinik	a = 1,3424, b = 0,7608 c = 0,5061, β = 127,3°
δ (δk/δp)	$FeZn_{7–10}$	Hegzagonal	a = 1,2787, c = 5,7222
Γ2	$Fe_{11}Zn_{40}$	FCC	a = 1,7963
Γ1	Fe_3Zn_{10}	BCC	a = 0,9018



Şekil 3.22. Yüksek çinko oranına sahip Fe-Zn ikili faz diyagramı (Inui ve diğ., 2018)

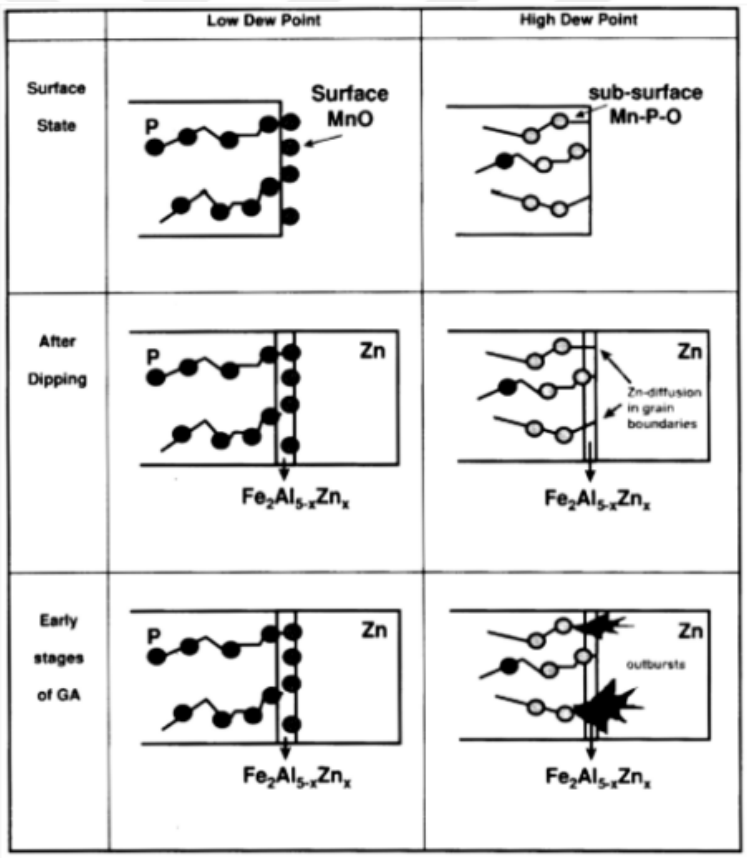
Daha önce belirtildiği gibi, banyo bileşimi önemlidir. Çinko banyosunda bulunan alaşım elementleri arasında alüminyum, kaplamanın mikroyapısını ve kinetiğini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. İdeal olarak, galvanil kaplama için kısmen veya tamamen bir arayüzey tabakası bulunmamalıdır, böylece galvanizleme sürecinde Fe-Zn alaşımlanması engellenmez. Aynı zamanda, çinko banyosundaki alüminyum içeriği, alt dross oluşumunu önlemek için yeterli seviyede olmalıdır. IF çelikleri için GA banyosundaki optimum alüminyum içeriğinin ağırlıkça %0,135 olabileceği önerilmektedir (De Cooman, 2006). Genel olarak, banyo alüminyum içeriği arttıkça galvanizleme kinetiği yavaşlamaktadır. Çinko banyosundaki alüminyum içeriğinin artmasıyla, arayüzey tabakasının kalınlığı ve kararlılığı da arttığından, optimum galvanil mikroyapısının elde edilebilmesi için daha uzun süreler gerekmektedir. Bu nedenle, GA banyolarındaki alüminyum içeriği, potada Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumunu önleyecek ancak galvanil tavlama aşamasında alaşımlama reaksiyonuna izin verecek kadar ince bir arayüzey tabakasının elde edebileceği şekilde ayarlanmalıdır (Marder, 1994).

Çeliğin kimyasal kompozisyonun etkileri alanında literatürde bazı sonuçlar bulunmaktadır. Örneğin, titanyum eklendiğinde IF çeliklerinde alaşımlamanın (Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumu) düşük karbonlu bir çeliğe kıyasla yaklaşık 70 °C daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği belirtilmektedir (her ikisi de 470 °C'de, ağırlıkça %0,13 Al içeren potada kaplanmıştır) (Hisamatsu, 1989). Yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çeliklerde (HSLA) P, Mn veya Si gibi elementler çeliğe mukavemet kazandırmak için kullanılmaktadır. Bu elementlerin varlığı, galvanil alaşımlama kinetiğini yavaşlatmaktadır. Yani, galvanil kaplamalarda hedeflenen demir içeriğini (ağırlıkça %10 Fe) elde etmek için daha uzun galvanil süreleri ve daha yüksek galvanil sıcaklıklar gereklidir (Lin ve diğ., 2013).

Yüksek mukavemetli IF çeliklerinde alaşım elementlerinin, özellikle fosforun, galvanizleme kinetiklerini nasıl yavaşlattığına dair mekanizma hâlâ tartışılmaktadır. Fosfor ve karbonun tane sınırlarında biriktiği ve bu nedenle çinkonun tane sınırlarında difüzyonunun kısıtlandığı, bunun da çinko ve demir arasındaki yerel reaksiyonu engelleyerek bu tane sınırlarında fışkırma mekanizmasının önlediği öne sürülmüştür.

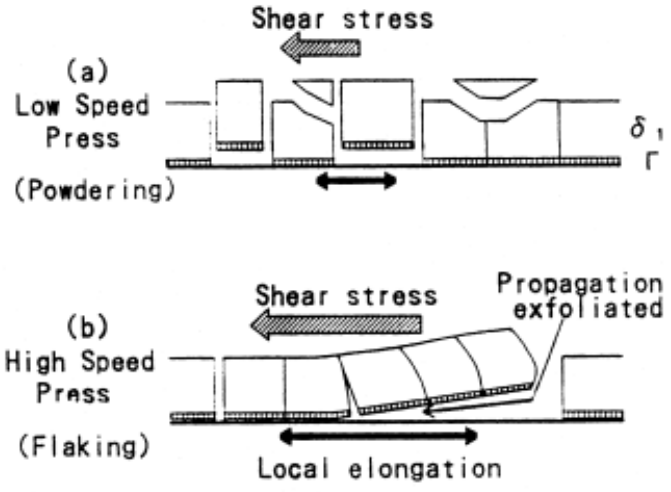
Ayrıca, fosfor elementinin arayüzey tabakasında birikebileceği ve bu nedenle çinkonun bu tabaka boyunca difüzyonunun sınırlanabileceği belirtilmiştir (Guttmann, 1994).

IF çeliklerinde fosfor elementinin davranışı, mangan elementinin varlığında daha ilgi çekicidir. Düşük çiğlenme noktasında (-30 °C) tavlandığında yüzeyde dış oksitlenme meydana gelmiştir. Dış oksitlenmede yüzeyde mangan oksitleri bulunmaktadır. Bu koşullarda, fosfor tane sınırlarında kalır ve galvanil alaşımlamasında tane sınırları çinkonun difüzyonu için uygun hale gelemez. Buna karşılık, yüksek çiğlenme noktasında (+10 °C) yapılan tavlamada iç oksitlenme meydana gelmektedir. Dış oksitlenme miktarı ise düşüktür. Çeliğin yüzey altı bölgelerinde Mn-O-P oksitleri oluşur ve bu durum fosforun yüzey ve yüzey altı bölgelerdeki tane sınırlarından uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu koşullar çinkonun difüzyonu için uygundur, fışkırma meydana gelebilmektedir (Şekil 3.23) (Lin ve diğ., 1995).



Şekil 3.23. Tavlama, sıcak daldırma ve galvanizleme sırasında yüzey ile arayüzeyde meydana gelen süreçlerin şematik gösterimi (Lin ve diğ., 1995)

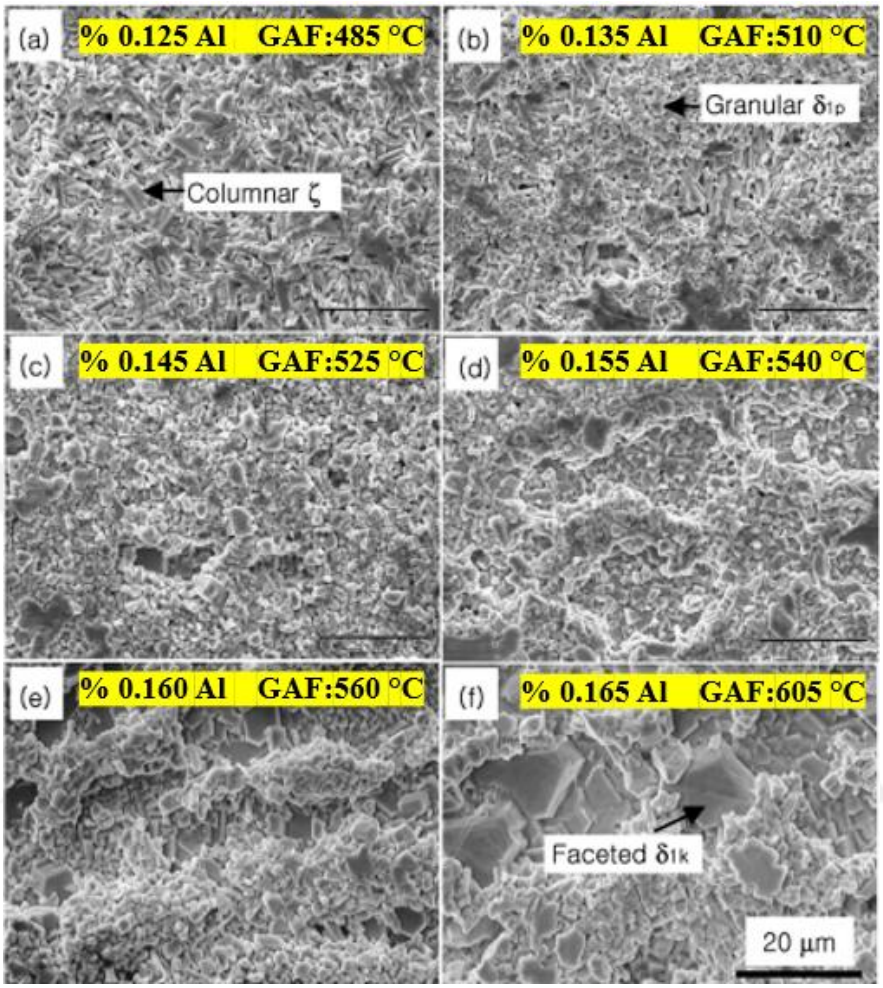
Galvanil kaplamanın sahip olduğu intermetalikler pres altındaki şekillendirme performansını etkilediği için önemlidir. (Marder, 2000; Gorain ve diğ., 2012; Hong, 2005; Chattopadhyay, 2009) Kaplama kalınlığı, kaplamadaki fazlar ve fazların dağılımı direkt etkilemektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça daha yüksek korozyon dayanımı sağlarken daha düşük şekillendirme performansı sunmasına neden olmaktadır (Gorain ve diğ., 2012). Şekillendirme açısından ise tozlaşma (powdering) ve pullanma (flaking) özellikleri değerlendirilmektedir. Özellikle ürün kalitesi açısından kontrol edilmesi gereken en büyük özellik olan tozlaşma yani kaplamanın şekillendirme sırasında sac yüzeyinden toz şeklinde atması olayıdır (Şekil 3.24). Bu durum kabul edilir bir durum değildir. Yüzeyden atan parçalar kaplama kalınlığı ile kıyaslandığında oldukça küçüktür. Tozlaşma özelliği; "V-bükme testi" ile birlikte kaplamadaki demir oranının (% Fe) ölçülmesi ile kontrol edilmektedir. Yapılan araştırmalarda tozlaşma olayının kaplama arayüzeyinde oluşan gevrek Γ fazının kritik bir kalınlığın (1 μm) üzerine çıkmasıyla meydana geldiği belirlenmiştir. Bu nedenle, Γ fazı kalınlığının ve buna paralel olarak kaplamadaki % Fe oranının artmasıyla kaplamanın tozlaşma direnci düşmektedir. (Chattopadhyay, 2009; Marder, 2000; Garza ve Tyne, 2007; Hong, 2005).



Şekil 3.24. Tozlaşma ve pullanmanın şematik gösterimi (Marder, 2000)

Hong yaptığı çalışmada tozlaşmanın sadece Γ fazı ile ilişkili olmadığını aynı zamanda delta fazı morfolojisinin de etkili olduğunu tespit etmiştir. Kaplamadaki demir oranının artmasıyla delta fazının morfolojisi değişmekte δ1p yerine δ1k fazı oluşmaktadır (Şekil 3.25). δ1k fazı diğer delta fazına kıyasla daha fazla demir içermekte ve tozlaşma özelliğini

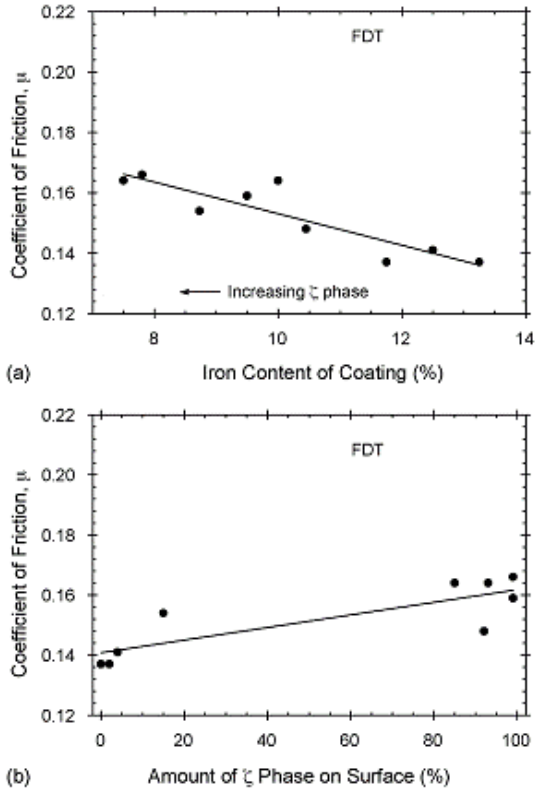
olumsuz etkilemektedir (Hong, 2005). XRD incelemelerinde ise iki fazda belirgin farklılığın olmadığı sadece morfoloji ve % Fe içeriğinin farklı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.25. Potadaki Al miktarına ve galvanil fırın sıcaklığına bağlı olarak GA kaplama yapısındaki değişimleri gösteren SEM görüntüleri (Hong, 2005)

Optimum tozlaşma özellikleri için yapıda bir miktar zeta fazının olması da istenmektedir. Ancak bunun belli bir seviyenin üzerinde olması durumunda ise sürtünme katsayısının artmasıyla (Şekil 3.26) preste şekillendirme sırasında kalıba yapışarak kaplamanın bozulmasına neden olmaktadır. Bu problem, ζ fazı (% Fe < %8) miktarının yüksek olması durumunda "pullanma" olarak adlandırılan yani kaplamanın ince tabakalar halinde dökülmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Pullanmada yüzeyden kaplama kalınlığına yakın büyüklükte parçalar halinde kopmalar meydana gelmektedir (Şekil 3.24). Bu nedenle, kaplama içerisinde ana bileşen olarak δ fazı, yüzeyde ise bir miktar ζ fazı ve ince (≤ 1 µm) Γ fazı içeren bir kaplamanın pullanma ile birlikte iyi bir tozlaşma dayanımı da sergilediği belirtmiştir. Bu özellikteki bir kaplamanın toplam demir oranı ise %8-12

arasında iken genel olarak mekanik ve şekillendirilebilirlik özellikleri açısından uygun bulunmaktadır (Hong, 2005; Garza ve Tyne, 2007).



Şekil 3.26. Sürtünme katsayısının a) kaplamadaki demir içeriğine ve b) yüzeydeki ζ fazına bağlı olarak incelenmesi (Garza ve Tyne, 2007)

Kaplamadaki fazların pürüzlülüğe olan etkisi de önemli olup fazların değişimi ile birlikte pürüzlülük değeri de değişmektedir. Buna ilave olarak yüzeyde kraterlerin olması da pürüzlülük değerini etkilemektedir. Pürüzlülük değeri otomotivde istenilen boya performansının elde edilmesinde önemli olduğu için dikkat edilmesi gereken bir parametredir (Hong, 2005).

Punta kaynak yapılabilirliği açısından, çinko kaplamalar bakır elektrotun çinko ile alaşımlanması nedeniyle kaynak elektrotlarının ömrünü azaltmaktadır. Galvanizli çeliklerde elektrot ömrü, kaplamasız çelik için 10.000 iken bu değer 1500-2000 kadar kısa olabilmektedir. Bu durum daha yüksek direnç, lokal ısınma ve elektrot ucunda artan çukurlaşma ve erozyona yol açmaktadır. Sonuç olarak daha düşük elektrot ömrü, duruş maliyeti, işçilik maaliyeti, üretim kaybı gibi nedenler verimliliği düşürmektedir. Punta kaynağının bozunma mekanizması, elektrot ile kaplama arasındaki yüzeyindeki

sıcaklığın 800 °C'ye ulaşması ve bu sıcaklığın çinkonun ergime noktasından (419 °C) daha yüksek olması gerçeğine dayanmaktadır. Çinko, Cu/Cr/Zr elektrotun bakırı ile alaşım yaparak pirinç oluşturmaktadır. Pirincin mekanik özellikleri elektrot alaşımına göre daha düşüktür. Bu da elektrotun aktif yüzeyinin genişlemesine (mantarlaşmasına) neden olmaktadır. Aktif yüzey genişledikçe akım yoğunluğu azalmakta ve kaynak çekirdek boyutu küçülmektedir. Galvanil kaplamaların punta kaynak yapılabilirliği, galvaniz kaplamalara göre daha iyidir çünkü Fe-Zn fazlarının bakır elektrotla alaşım yapması daha zordur. Ayrıca elektrot ömründeki iyileşme, kaplamanın elektrot uçlarında boşluk olmadan dışbükey bir şekil oluşturma yeteneğine bağlanmıştır. Bu fenomen, yüksek akım yoğunluğunun korunmasını sağlamakta ve elektrot ömrünü arttırmaktadır (Marder, 2000; Baskaya ve diğ., 2023).

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Altlık Malzeme Olarak Çift Fazlı Çeliklerin Tanıtımı

Çalışmalarda DP450, DP600 ve DP800 olmak üzere üç farklı çift fazlı çelik kullanılmıştır. Çeliklerin kimyasal kompozisyonu ve nihai mekanik özellikleri birbirinden farklıdır. Kimyasal kompozisyonlarına ilişkin bilgi Tablo 4.1.'de verilmiştir. ARL iSpark 8860 model optik emisyon spektrometresi (OES) analizlerinden önce uluslararası sertifikalı referans malzemeler ile doğrulama çalışması numunedeki her bir element için yapılmış ardından kimyasal analiz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için üç tekrarlı analiz yapılmış olup, sonuçlar ortalama değerleri ifade etmektedir. Özellikle çeliklerin kendi içlerinde karbon, mangan ve fosfor alaşım elementlerindeki farklılık dikkat çekmektedir. Martenzitik dönüşümün desteklenmesi, martenzit sertliğinin ve dolayısıyla mukavemetin de artması amacıyla özellikle karbon alaşım elementinden faydalanılmıştır. Mn, Si ve Cr alaşım elementleri ise dönüşüm için gerekli olan soğutma hızının daha düşük hızlarda gerçekleşmesine olanak sağlamasının yanı sıra katı ergiyik sertleşmesinde de etkin olmuştur. Fosfor elementi de katı ergiyik sertleşmesi için DP800 çeliğinde diğer iki çelikte kullanılan miktardan daha yüksek kullanılmıştır.

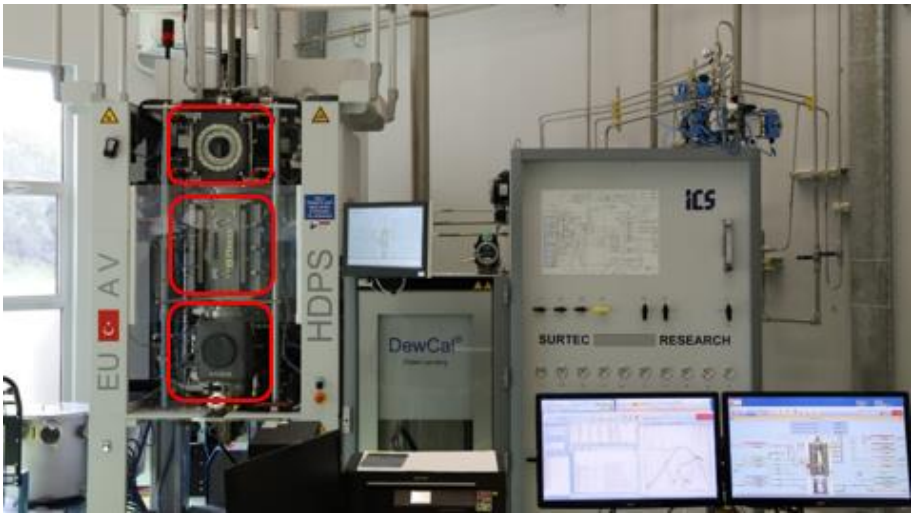
Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonu

Malzeme	Kimyasal kompozisyon, ağ.-%				
	C	Mn	P	Si	Cr
DP450	0,06	1,10	0,02	0,20	0,50
DP600	0,10	1,50	0,03	0,30	0,50
DP800	0,14	1,60	0,07	0,30	0,65

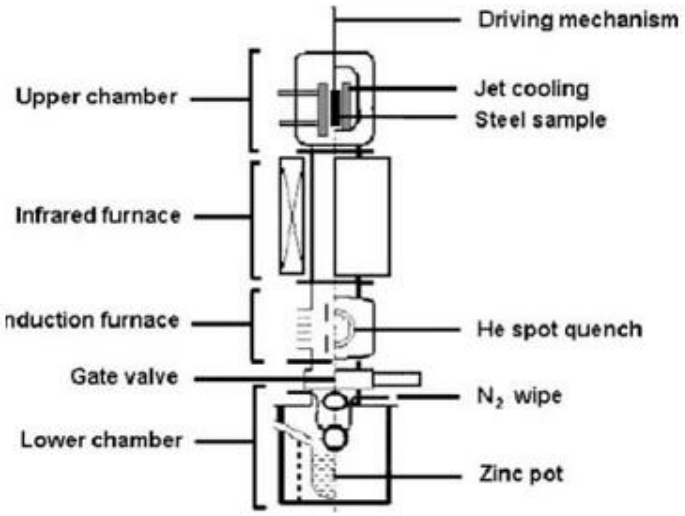
Seçilen altlık malzemelerin mekanik karakterizasyonu için standart çekme testleri yapılmıştır. Çekme testleri ISO 6892-1 standardına göre Zwick Z250 cihazında üç tekrarlı ve boyuna yönde gerçekleştirilmiştir.

4.2. Tavlama ve Kaplama Proses Simülatörü Çalışmaları

Simülasyon çalışmaları için tavlama ve kaplama proses simülatörü (Şekil 4.1) ve soğuk haddelenmiş 1,40 mm kalınlığına sahip çift fazlı çelikler kullanılmıştır. Simülatör, kaplama potası hariç üç bölümden oluşmuş olup Şekil 4.1'de ilgili bölümler kırmızı çerçeve içerisinde belirtilmiştir. Detaylı gösterim ise Şekil 4.2'de yer almaktadır.



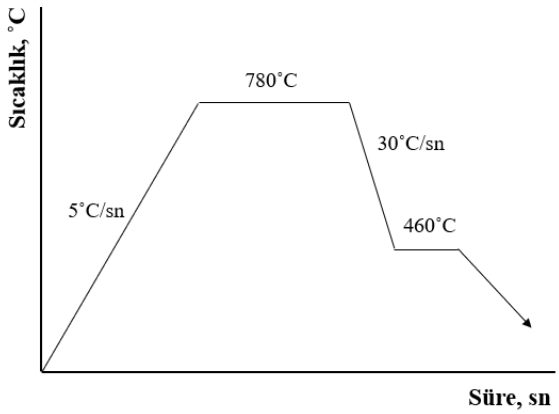
Şekil 4.1. Tavlama ve kaplama proses simülatörü



Şekil 4.2. Tavlama ve kaplama proses simülatörünün şematik gösterimi (Chen ve diğ., 2008)

Simülatörde en üstteki çerçeve içerisine alınan kısım, numune şarjı ve soğutma ünitesi olarak kullanılmaktadır. Numunenin bölümler arası transferini gerçekleştiren ve sıcak daldırma ile kaplama prosesinde numuneyi kaplama potasına daldıran sürücü sistemi (numune taşıma) bulunmaktadır. Bu sistem sayesinde bölümler arası transfer esnasında ısı kayıpları yaşanmamaktadır. Ayrıca iki adet ısıtma ünitesi yer almaktadır. Bu ünitelerden biri "Infrared Isıtma (I/R)" ünitesi iken diğer ısıtma ünitesi ise "Indüksiyon Isıtma (I/H)" olup sadece "galvanil" kaplamalarda sıcak daldırma sonrası kaplama tavlaması için kullanılmaktadır. Infrared ısıtma ünitesi orta bölümde yer almaktadır. Çeliğin tavlama işlemleri burada gerçekleştirilmektedir.

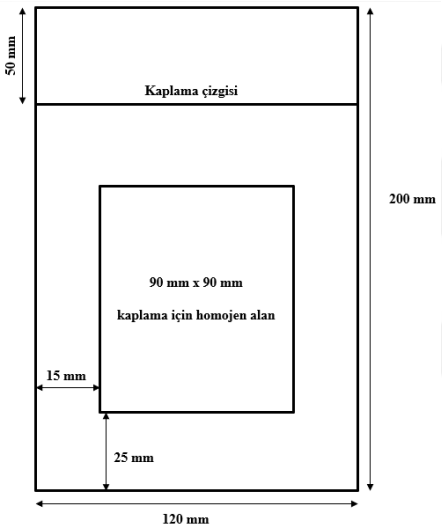
Tavlama ve kaplama proses simülatöründe CGL ve CAL hatlarında olduğu gibi HN_x (%8-92) ortamında ısıl çevrim simülasyonu yapılmıştır. Tavlamalar infrared fırında Şekil 4.3'te verilen tavlama çevrimine göre interkritik bölgede 780 °C'de 60 sn tutularak gerçekleştirilmiştir. Tavlama simülasyonlarında -25 °C, 0 °C ve +15 °C olmak üzere üç farklı çiğlenme noktası kullanılmıştır. Tavlamanın ardından 30 °C/sn soğutma hızı ile soğutulan numune 460 °C'deki potaya daldırılmıştır. Daldırma işleminin ardından numune yüzeyindeki fazla çinkoyu temizlemek için gaz jet sıyırıcılar ve azot gazı kullanılmıştır. Çinko kaplanan numuneler, kaplamanın tavlanması için vakit kaybetmeden indüksiyon fırınına transfer edilmiştir. İndüksiyon fırınında 505 °C, 525 °C, 540 °C ve 560 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta 10 sn tavlanmıştır.



Şekil 4.3. Tavlama simülasyonuna ait ısıl çevrim

Çinko potası, ±2 ºC hassasiyetle kontrol edilen ve 35 kg kapasiteli grafit bir potadan oluşmaktadır. Çinko banyosu ağırlıkça %0,16 oranında çözünmüş alüminyum içerecek şekilde hazırlanmıştır. Galvanil kaplamalarda Fe-Zn intermetaliklerin oluşumuna izin verilmesi amacıyla yaklaşık ağırlıkça %0,135 Al içeren çinko potalarında kaplama yapılmaktadır. Ancak deneysel çalışmada altlık malzeme olarak kullanılan çift fazlı çeliklerin mangan miktarları göz önünde bulundurulduğunda yüzeyde oluşabilecek mangan oksitlerin potada redüksiyonunu (Eşitlik (3. 5)'e göre) hızlandırmak ve çinkonun ıslatabilirliğini iyileştirmek için ağırlıkça %0,16 Al değerlerinde pota kompozisyonu ayarlanmıştır. Numune potaya daldırılmadan hemen önce çinko potasının yüzeyindeki $Fe_2Al_5Zn_x$ ve oksitleri (top dross) temizlemek için grafit bir temizleme sistemi bulunmaktadır. Bu sayede kaplama kusurlarının elimine edilmesi amaçlanmaktadır.

Simülatörde kullanılan numunelerin ebatları 120 mm x 200 mm olup uzun kenar haddeleme yönüne paralel olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneysel çalışmadan önce numuneler, soğuk haddeleme prosesi kaynaklı yüzeyinde yağ gibi kirleticilerin arındırılması için yağ çözücü kullanılarak temizlenmiştir. Daha sonra, ultrasonik bir banyoda aseton kullanılarak ek bir temizleme işlemi yapılmış ve ardından kurutulmuştur. Isıl çevrimi kontrol etmek için bir termoçift (N tipi) numune yüzeyine kaynaklanmıştır. Numune sıcaklık ölçümleri ±2 ºC hassasiyetle gerçekleştirilmiştir. Numunenin en alt kısmından 25 mm yukarısı ile sağdan 15 mm içeride olacak şekilde 90 mm × 90 mm'lik bir alan üzerinde homojen sıcaklık dağılımı ve kaplama alanı oluşturulmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Simülasyon numunesinin şematik gösterimi

4.3. Altlık Malzemenin Karakterizasyon Çalışmaları

Şekil 4.3'te verilen ısıl çevrim uygulanan simülasyon numuneleri üzerinden kesit incelemeleri yapılmıştır. Kesit incelemeleri için sıcak bakalite alınan numuneler 120, 240, 400, 800, 1200 mesh boyutundaki SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Zımparalamanın ardından 6-3-1 µm'luk susuz parlatma solüsyonlarının yardımıyla parlatılmıştır. Her parlatma kademesi sonrası yüzeyde kalan solüsyonların giderilmesi amacıyla etil alkol ile yüzeyleri yıkanmıştır. Tane boyut ölçümleri için %3 Nital çözelti ve martenzit miktarının belirlenmesi için ise LePera çözeltisi kullanılmıştır. Dağlanan numunelerde Clemex yazılımı ile tane boyutu ve %-martenzit miktarı belirlenmiştir.

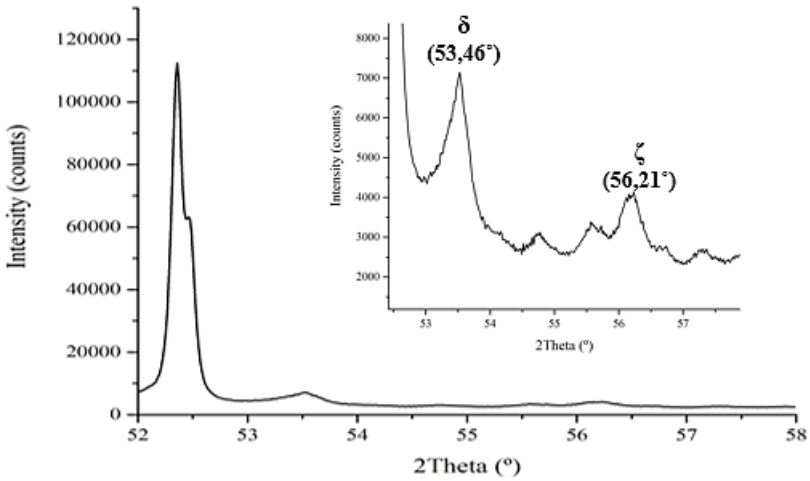
Seçici oksitlenme davranışının inceleneceği simülasyon numuneleri sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1200 mesh boyutundaki SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Zımparalamanın ardından 6-3-1 μm'luk parlatma solüsyonlarının yardımıyla yüzeyler parlatılmıştır. Oksitlenme davranışında ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizlerinde yüzey topografik yapısı önemli olduğu için pürüzlülüğün giderilmesi amacıyla numuneler parlatılmıştır. Bu doğrultuda Şekil 4.3'te verilen ısıl çevrimdeki kaplama prosesi hariç tavlama gerçekleştirilmiştir. Tavlamada iki farklı (-25 °C ve +15 °C) çiğlenme noktası kullanılmıştır. Çiğlenme noktası ve altlık malzemenin (DP450, DP600 ve DP800) kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak seçici oksitlenme davranışı ele alınmıştır. Şekil 4.4'te verilen homojen alan üzerinden taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Evo10) ve XPS analizleri yapılmıştır. Yüzey SEM incelemesinde tavlama sonrası yüzeydeki oksitler hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır. Elementel analizler, enerji dağılımlı X-ışın spektrometresi (EDS, Oxford) ile gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri, yapıların kimyasal bileşimleri hakkında değerlendirme yapabilmek için hem noktasal hem de bölgesel olarak uygulanmıştır. İncelemelerde hızlandırma voltajı 10 keV ve çalışma mesafesi 8-11 mm olarak kullanılmıştır. XPS, yalnızca elementlerin varlığını belirlemekle kalmaz aynı zamanda bağlanma enerjisindeki küçük değişiklikleri de tespit eder. Bu değişiklikler, elementin kimyasal bağlanma durumunu ortaya çıkarır. Yüzeyden yayılan fotoelektronların analiz edilmesi, genellikle yaklaşık 10 nm derinlikte bilgi sağlar. Bu durum XPS analizini yüzey hassasiyetine sahip bir teknik haline getirir. Örnek numunelerde daha alt katmanlarından analiz yapılmak istendiğinde aşındırma (ion sputtering) yapılarak incelenmektedir (Watts ve Wolstenholme, 2003). Bu çalışmada XPS ölçümleri Thermo Scientific K-Alpha XPS spektrometeresi ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yüzeyine 300 pm çaplı, monokromatik Al-K_α X-ışınları (1486.6 eV) gönderilmiştir. Analiz sırasında vakum değeri 2 x $l0^{-8}$ mbar olarak kaydedilmiştir. Derinlik profili analizi için 2 kV enerjiye sahip Ar^+ iyon demeti 150 nm derinliğe kadar her kademede yaklaşık 10 nm, 150 nm derinlikten sonra 1000 nm derinliğe kadar ise her kademede yaklaşık 100 nm olacak şekilde aşındırma uygulanmıştır. Numunelerde, her bir katman için genel tarama dışında Fe, Mn, O ve Cr elementlerine ait kısmi tarama da yapılmıştır. Belirtilen elementlerin yanında başka elementlerin varlığına rastlanmamıştır.

4.4. Kaplamanın Karakterizasyon Çalışmaları

Galvanil kaplama, altlık malzemelere üç farklı çiğlenme noktasında (-25 °C, 0 °C ve +15 °C) Şekil 4.3.'te verilen ısıl çevrime göre simülasyon çalışmaları yapılmış olup, Şekil 4.4.'te verilen 90x90 mm homojen alan üzerinden kaplama karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda SEM-EDS, X-ışını difraksiyonu (PANalytical Empyrean), profilometre (Nanofocus µsurf), sürtünme testi (Sumitomo/Dr. Stamp) ve optik mikroskop (OM, Nikon Eclipse Ma200) incelemeleri yapılmıştır. Kaplama analizi (Zn, Fe ve Al) için ASTM UOP 714 İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP, Specrtogreen CCD) kullanılmıştır.

Galvanil kaplanmış malzemenin yüzeyi altlık ve proses koşullarındaki farklılığın bir fonksiyonu olarak SEM ile karakterize edilmiştir. Yüzey SEM incelemesinde Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumu, faz dağılımı hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır. Kaplama yüzeyinin incelemesine ilave olarak numuneler hassas kesme cihazında kesildikten sonra sıcak bakalite alınarak kalıplanmıştır. Bakalite alınan numuneler sırasıyla 120, 240, 400, 800, 120 mesh boyutundaki SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Zımparalamanın ardından 6-3-1 µm'luk susuz parlatma solüsyonlarının yardımıyla parlatılmıştır. Kesit incelemelerinde hem OM hem de SEM kullanılmıştır. Kaplama kesitindeki faz dağılımının ve özellikle gama fazının oluşup oluşmadığı, eğer var ise kalınlığı değerlendirilmiştir.

Galvanil kaplamanın şekillendirme performansının değerlendirilmesinde otomotiv firmaları zeta/delta oranını talep etmektedir. Bu doğrultuda XRD ölçümleri ile zeta/delta oranının belirlenmesine yönelik analizler yapılmıştır. Taramalar 2θ=52˚-58° aralığında, Co K_α (λ=1,790 Å) radyasyonuyla ve Bragg-Brentano geometrisiyle gerçekleştirilmiştir. Voltaj değeri 40 kV ve akım değeri 40 mA'dir. Tarama aralığı delta (53,46°) ve zeta (56,21°) fazlarının karakteristik pikleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Şekil 4.5.'te 52˚-58° aralığında yapılan ölçüme ait difraktogram yer almaktadır. Numunenin Cobalt X-ışını tüpüyle alınan difraktogramında 2θ açısı 56,21° olan zeta fazı piki ve 53,46° olan delta fazı pikini temsil etmektedir. Bu pikler faz oranını hesaplamada kullanılmıştır. Bahse konu piklerin artalanı çıkartıldıktan sonra ölçülen net şiddetlerinin oranı ise fazların oranı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.5. Zeta/delta oranın hesaplanmasında kullanılan difraktogram

ICP analizinde numuneler bir nebülizör yardımıyla yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya püskürtülür. Plazma, numunedeki atomların iyonlaşmasını sağlamaktadır. İyonlar, dedektörler tarafından algılanır ve numunedeki elementlerin konsantrasyonları hesaplanır (Houk ve Thompson, 1988). ICP analizi için galvanil kaplanmış 2x2 cm ebatlarındaki numuneler inhibitör içeren %18 HCl asit çözeltisine daldırılarak kaplamanın sıyrılması sağlanmıştır. Hazırlanan sıvı numune üzerinden ICP analizleri gerçekleştirilmiştir.

Pürüzlülük ölçümünde yüzey topografisi mikronmetre ve nanometre seviyelerinde yüksek çözünürlükle ölçmek için optik 3D ölçüm sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, eş odaklı (confocal) mikroskop teknolojisine dayanır. Işığın odaklanarak bir numune yüzeyine gönderilmesi ve yüzeyden yansıyan ışığın algılanmasıyla çalışır. Bu yöntem temassız çalışma ve yüksek hassasiyete sahiptir. Malzeme yüzeyindeki çıkıntı ve girinti gibi düzensizlikler belirlenerek profil oluşturulur. Elde edilen profil doğrultusunda pürüzlülük hesaplanmaktadır (NanoFocus, 2015). Altlık malzeme ve proses koşullarındaki farklılığa bağlı olarak galvanil kaplamadaki fazların cinsi ve miktarı da değişmektedir. Bu durum yüzeydeki pürüzlülüğü ve dolayısıyla boya kabiliyetini de etkileyeceği için profilometre ile pürüzlülük ölçümleri yapılmıştır.

Galvanil kaplamaların mekanik karakterizasyonu çalışmaları kapsamında sürtünme ve tozlaşma testleri gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen testlerde farklı galvanil faz yapısına, miktarına ve/veya morfolojisine sahip numuneler üzerinden örnekleme yapılmıştır. Bu doğrultuda DP450 altlık malzemesi kullanılmıştır. Proses koşullarında ise (i)

GAF:505°C/d_p:-25°C, (ii) GAF:525°C/d_p:-25°C, (iii) GAF:525°C/d_p:+15°C ve (iv) GAF:560°C/d_p:+15°C olmak üzere dört farklı parametrede simülasyonu gerçekleştirilen numunelerin galvanil kaplaması incelenmiştir. Sürtünme ve tozlaşma testi numuneleri, simülasyon numunelerinin homojen alanından yüzeyine zarar vermeden punch aracılığı ile 50 mm çapında dairesel olarak çıkarılmıştır.

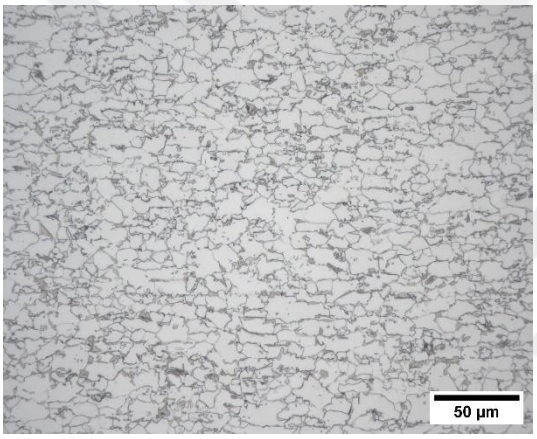
Sürtünme testi öncesi aseton ile temizlenen numune yüzeyi manuel olarak yağlanmıştır. Testler 60 °C sıcaklıkta,1 rpm hızda ve 30 N yük altında toplam 10 tur olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sürtünme testi sonrası elde edilen sürtünme katsayısı ile birlikte profilometre ve SEM incelemeleri değerlendirilmiştir.

Tozlaşma testi için öncelikle 50 mm çapında hazırlanan numuneler 60°'lik açıya sahip kalıp içerisinde bükülmüştür. Büküldükten sonra numunelerin yüzeyi punch ile tekrar düzeltilmiştir. Düzeltilen numune yüzeyine 19 mm genişliğe sahip bant yapıştırılarak bant yüzeyine gelen miktarın genişliği ölçülerek tozlaşma performansı değerlendirilmiştir.

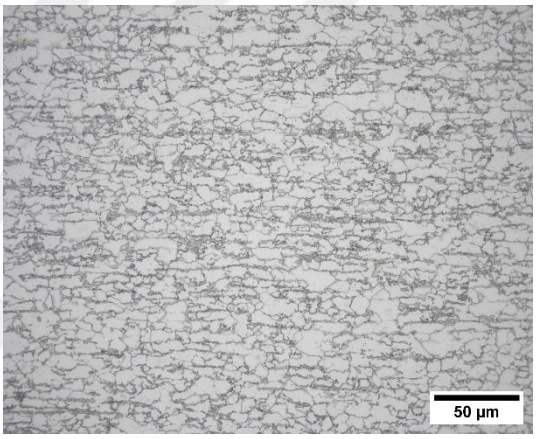
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Çift Fazlı Çeliklerin Metalurjik ve Mekanik Karakterizasyonu

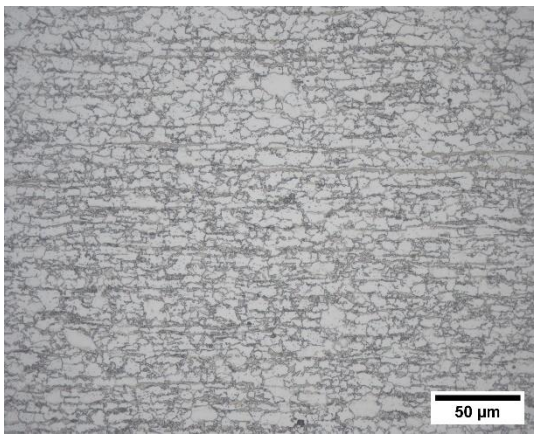
Altlık malzeme olarak kullanılan DP450, DP600 ve DP800 çeliklerin nital ile dağlanmış mikroyapıları Şekil 5.1'de sunulmuştur. DP600 ve DP800 çeliği eş tane boyutu değerine sahip iken DP450 çeliğinin göreceli olarak daha iri tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı tavlama koşullarında simülasyon çalışmaları yapıldığı için bu duruma DP450 çeliğinde daha düşük karbon ve mangan alaşım elementlerinin kullanılması neden olmuştur. Her üç çelikte de ferritik matriks içerisinde ikincil fazın (martenzit) yer aldığı tespit edilmiştir.



DP450 / Tane boyutu: 8,00 µm



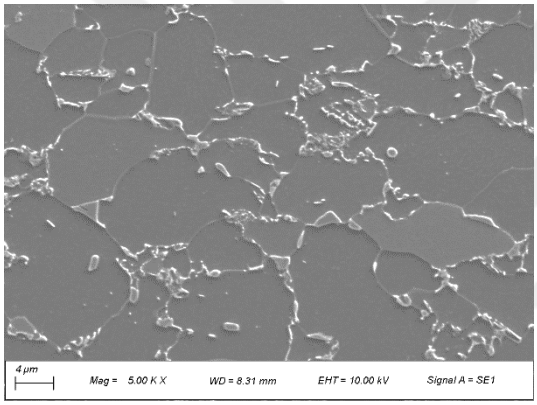
DP600 / Tane boyutu: 7,94 µm



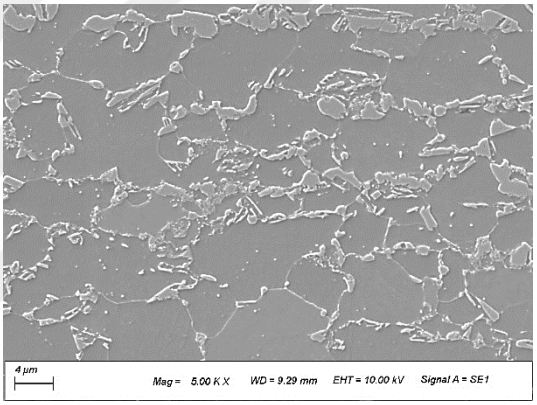
DP800 / Tane boyutu: 7,94 µm

Şekil 5.1. Altlık malzemelerin dağlanmış mikroyapıları

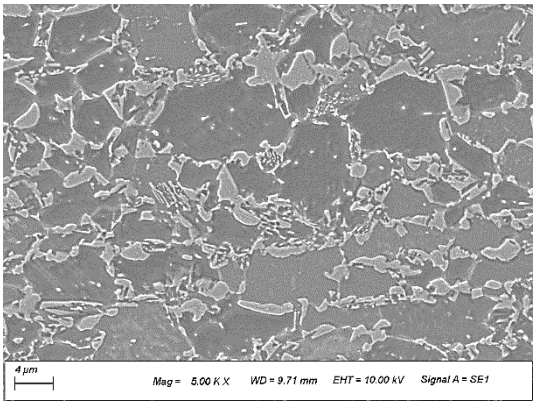
Altlık malzemelerin LePera ile dağlanmış SEM görüntüleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Martenzit oranları DP kalitesine göre değişkenlik göstermekte olup, mukavemet seviyesi arttıkça martenzit oranının da arttığı gözlemlenmiştir. Aynı proses koşullarında simülasyon çalışmaları gerçekleştirildiği için bu duruma çeliğin kimyasal kompozisyonu neden olmaktadır. DP450 çeliği en düşük martenzit oranına (%9,3) sahip iken DP800 çeliğinin en yüksek martenzit oranına (%21,3) sahip olduğu belirlenmiştir. DP600 çeliği ise ikincil faz olarak %13,5 martenzit miktarına sahiptir. Martenzit fazının yanı sıra yapı içerisinde bir miktar beynit fazının da yer aldığı Şekil 5.2.'de verilen SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Özellikle DP450 çeliğinde bu durum daha net kendini göstermektedir. Düşük alaşım içeriği kaynaklı daha düşük martenzit oranı ve martenzit fazına ilave olarak içyapıda beynit fazının olduğu belirlenmiştir.



DP450



DP600



DP800

Şekil 5.2. Altlık malzemelerin dağlanmış SEM mikroyapıları

Çeliklerin adında yer alan rakamlar çekme mukavemeti değerini temsil etmektedir. Altlık malzemenin simülasyon çalışması sonrası elde edilen mekanik özellikleri Tablo 5.1'de sunulmuştur. Çekme testleri 6892-1 standardına göre üç tekrarlı boyuna gerçekleştirilmiş olup, tabloda temsili bir değer verilmiştir. Malzemenin hedeflenen mukavemet seviyesi arttıkça kullanılan alaşım elementleri ve miktarlarında farklılıklar olmaktadır (Tablo 4.1). Burada özellikle karbon ve mangan alaşım elementlerindeki farklılıklar dikkat çekmektedir. Alaşım elementlerindeki farklılıklar çeliğin sahip olduğu ikincil faz miktarını direkt etkilemektedir. DP800 çeliğinin en yüksek martenzit miktarına sahip olması mekanik mukavemet değerlerinin de artmasına neden olmuştur.

Tablo 5.1. Altlık malzemelerin mekanik özellikleri

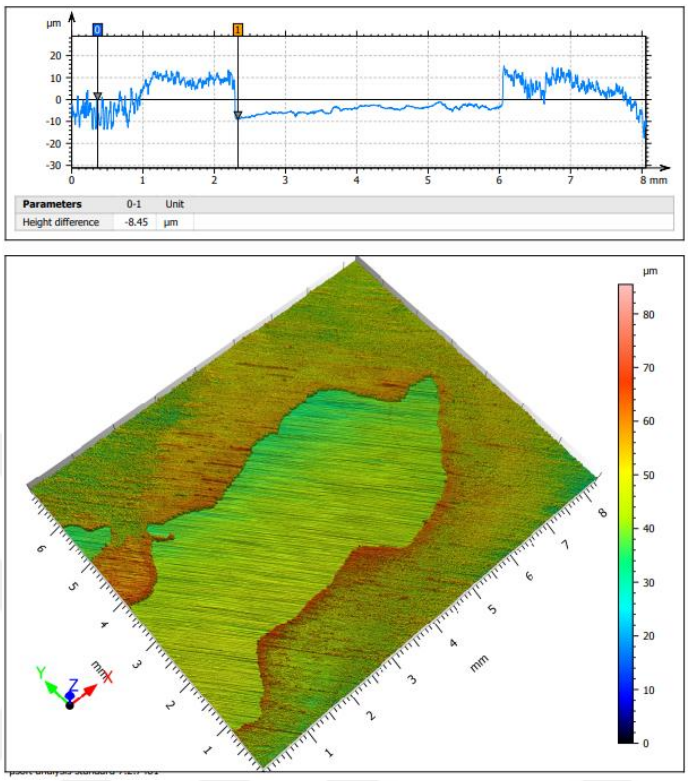
Malzeme	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)
DP450	270±10	460±15	32±1,5
DP600	340±10	615±10	22±1
DP800	450±15	800±15	17±1

5.2. Altlık Malzeme Yüzey Karakterizasyonu

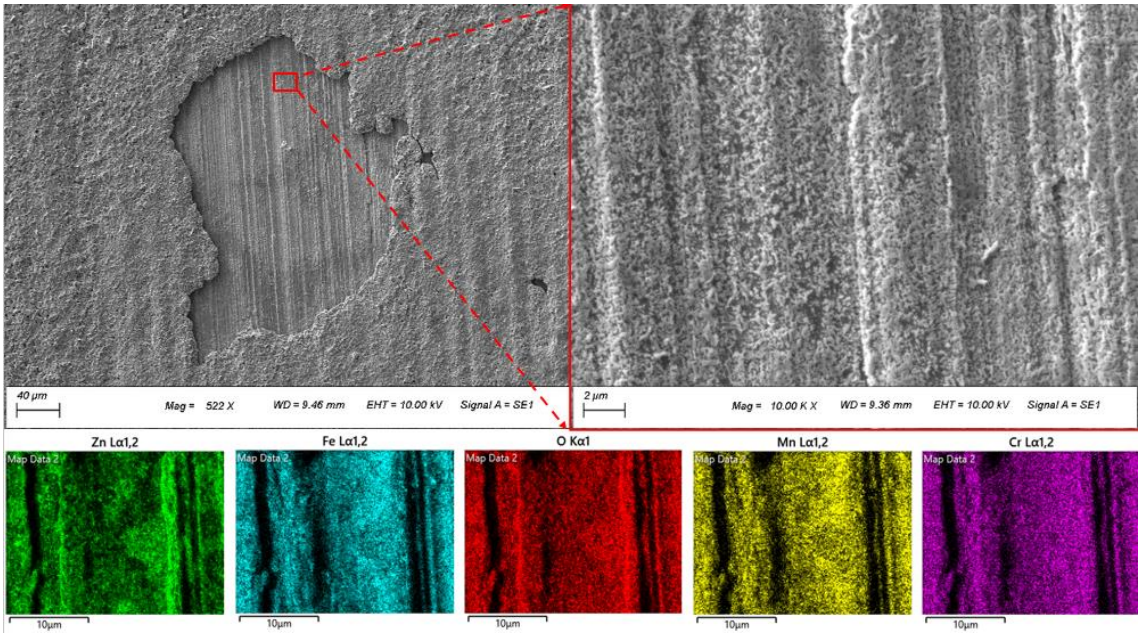
Yüzeydeki seçici oksitlenme kaynaklı kaplanmamış/çıplak bölgeler gibi kaplama kusurları ortaya çıkabilmektedir (Wu ve diğ., 2018; Azimi ve diğ., 2005). Galvanil kaplanmış numunelerde kaplanmamış/çıplak bölgeler üzerinden profilometre, SEM incelemesi yapılarak muhtemel oksitler hakkında bilgi sahibi olunmuş ve XPS ile bu oksitlere odaklanılmıştır. Kaplanmamış/çıplak bölgelerin kaplanmış bölgelere göre çukur olduğu ve bu çukurluğun kendi içerisinde değişiklik göstermekle beraber yaklaşık 8,45 µm derinliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.3).

Profilometre incelemesinde çukur olduğu belirlenen kaplanmamış/çıplak bölgeler üzerinden SEM incelemesi yapılmış olup, SEM mikrografları ve element haritaları Şekil 5.4'te sunulmuştur. Kaplanmamış/çıplak bölgelerde özellikle Mn ve Cr elementlerinin olması ilgili elementlerin oksitlerinin olduğuna işaret etmektedir. Yüzeydeki oksitlerin bir kısmı pota içerisinde aluminotermik reaksiyona girerek arayüzey tabakası ($Fe_2Al_5Zn_x$) oluşturmuştur. Ancak yeterli çinko ile kaplanabilirlik sağlanamamıştır. Bu yüzden altlık

malzemeden gelen demir elementine ilave olarak Mn, Cr ve Zn elementleri de element haritalarında gözlenmektedir.



Şekil 5.3. Kaplanmamış/çıplak bölgeye ait 3d yüzey projeksiyonu

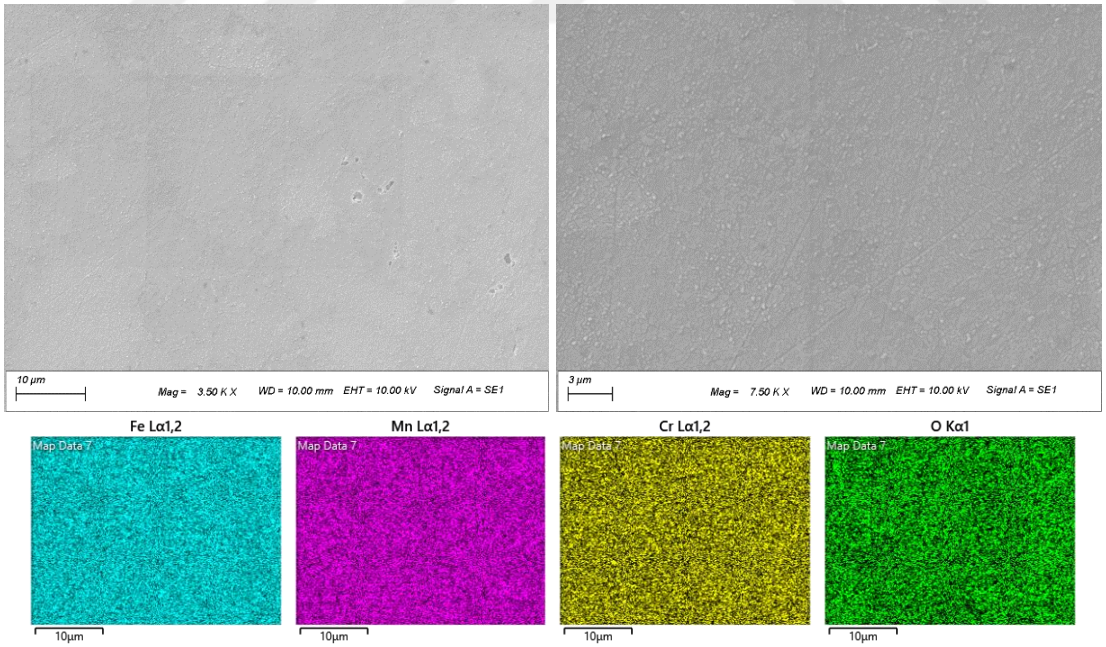


Şekil 5.4. Kaplanmamış/çıplak bölgenin SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması

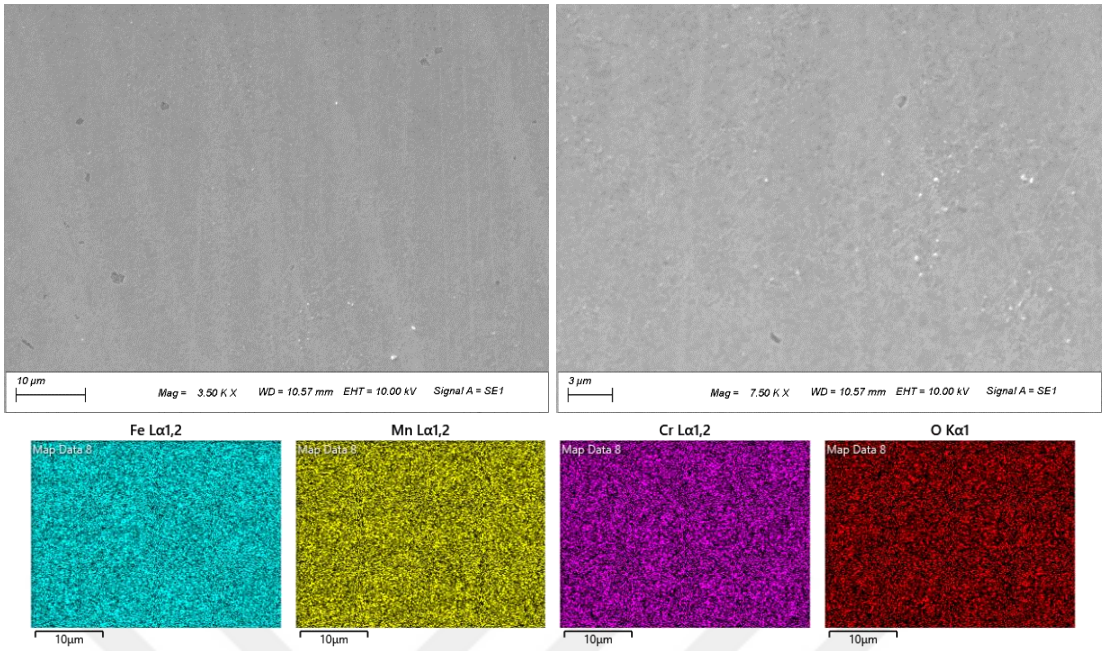
Şekil 4.3'te verilen ısıl çevrimdeki kaplama prosesi hariç düşük ve yüksek olmak üzere iki farklı (-25 °C ve +15 °C) çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP450, DP600 ve DP800 numuneleri üzerinden SEM ve XPS analizleri yapılmıştır. SEM incelemelerine ait sonuçlar Şekil 5.5 ile 5.10 arasında sunulmuştur.

XPS analizi yapılan numunelerin SEM incelemelerindeki yüzey element haritaları değerlendirildiğinde; altlık malzeme ve çiğlenme noktası değişse de yüzeyde benzer elementlerin olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.4'te verilen kaplanmamış bölge üzerinden gerçekleştirilen SEM analizlerinde olduğu gibi Mn, Cr, Fe ve O elementlerinin yüzeyde yer aldığı tespit edilmiştir.

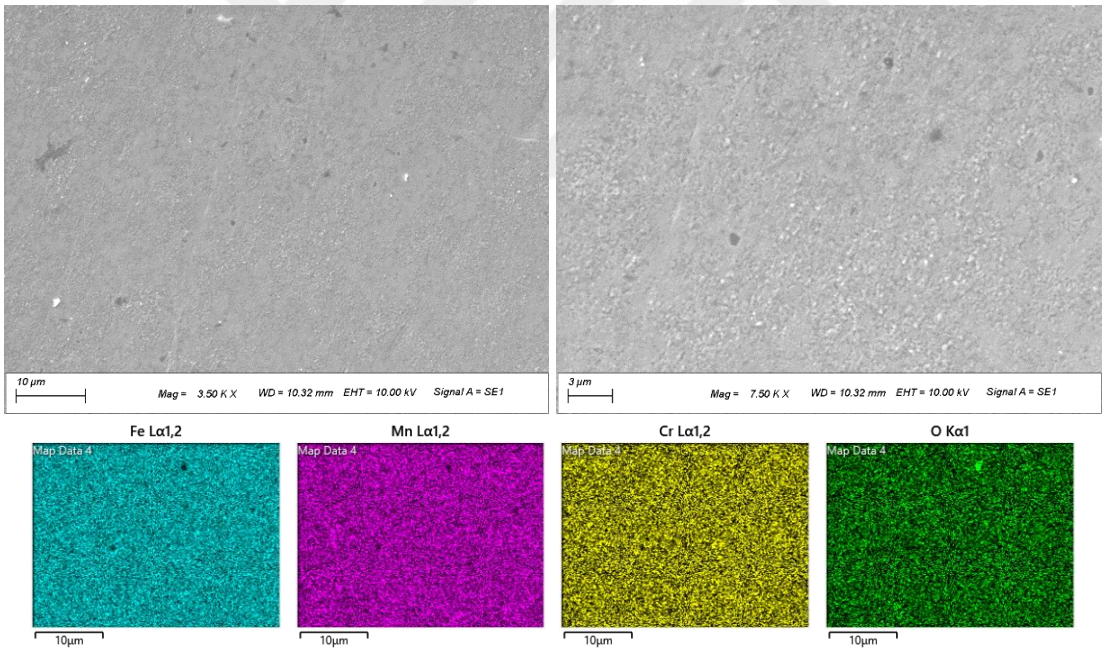
SEM analizlerinde elementel farklılık olmasa da özellikle DP600 ve DP800 çeliklerinde düşük çiğlenme noktasında oksijen elementinin daha çok tane sınırı gibi bölgelerde göreceli daha yoğun olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 5.7 ve Şekil 5.9). Bu durum DP800 çeliğinde daha belirgin kendini göstermiştir. Seçici oksitlenmenin düşük çiğlenme noktasında ve DP800 çeliğinin diğer çeliklere göre daha yüksek alaşım konsantrasyonuna sahip olmasına bağlı olarak daha yoğun olduğu kanısına varılmıştır.



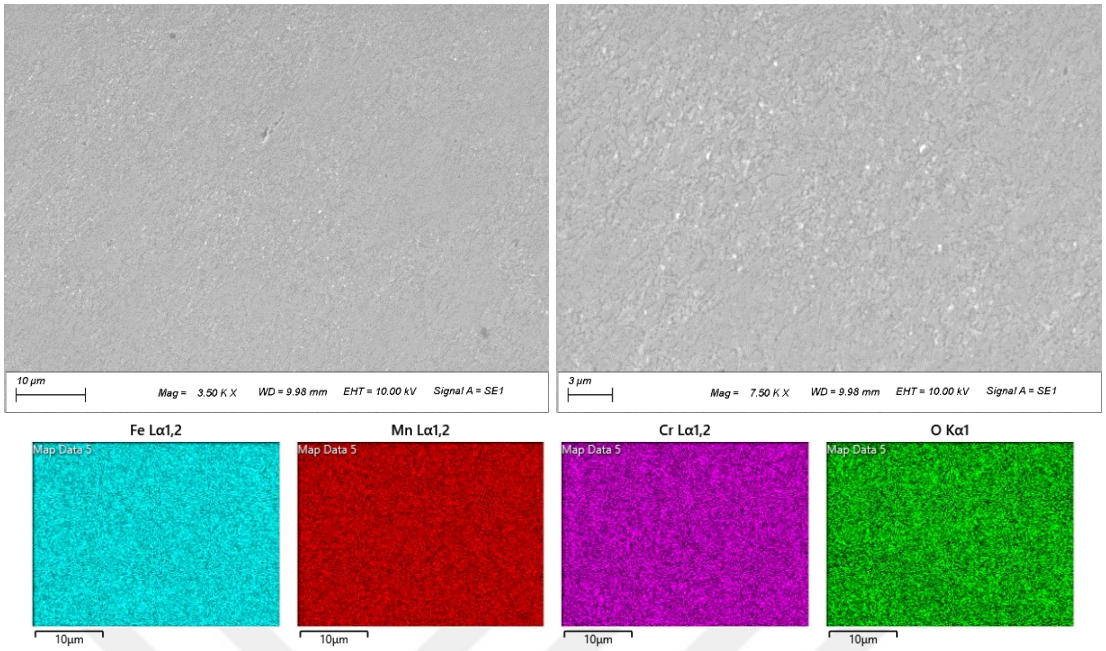
Şekil 5.5. -25 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP450 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması



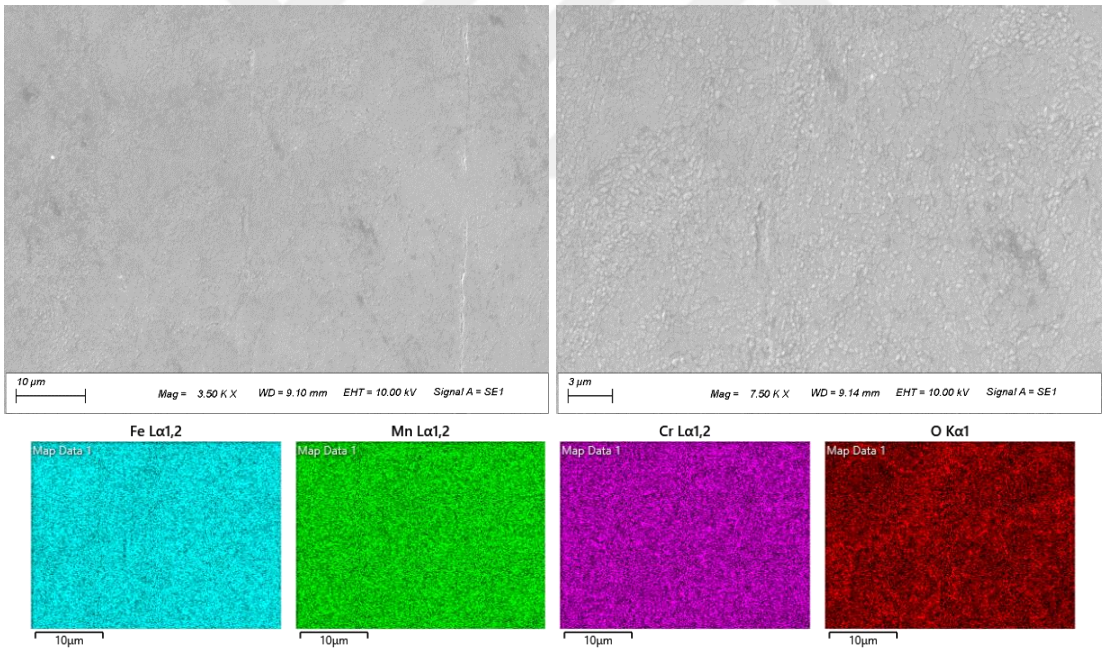
Şekil 5.6. +15 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP450 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması



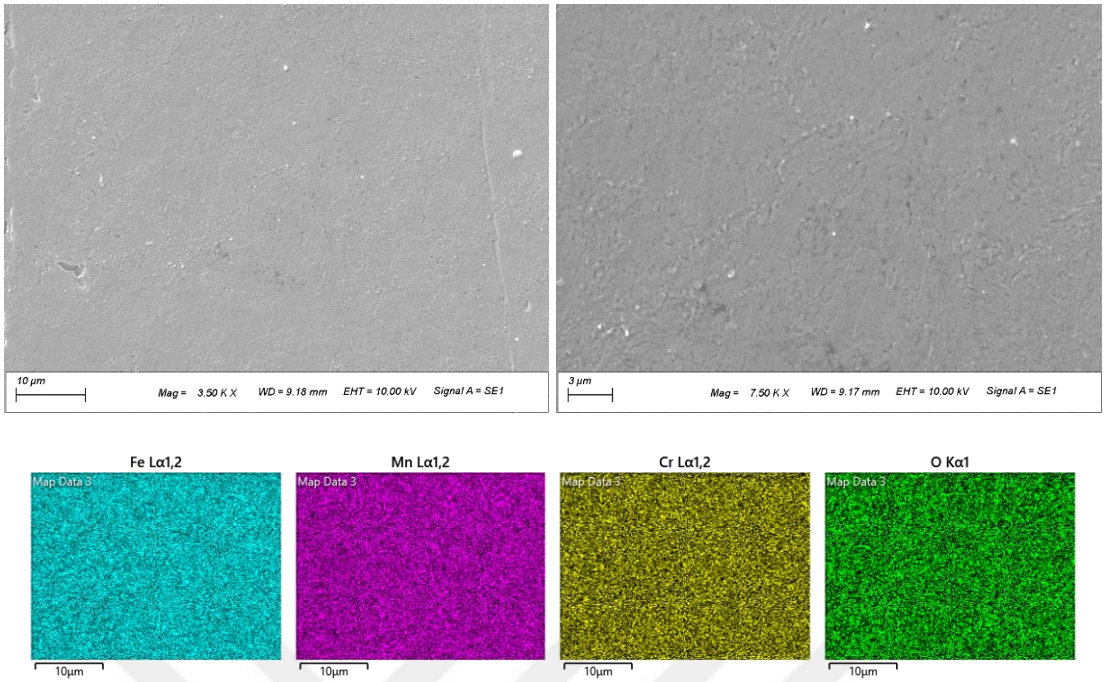
Şekil 5.7. -25 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP600 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması



Şekil 5.8. +15 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP600 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması



Şekil 5.9. -25 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP800 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması

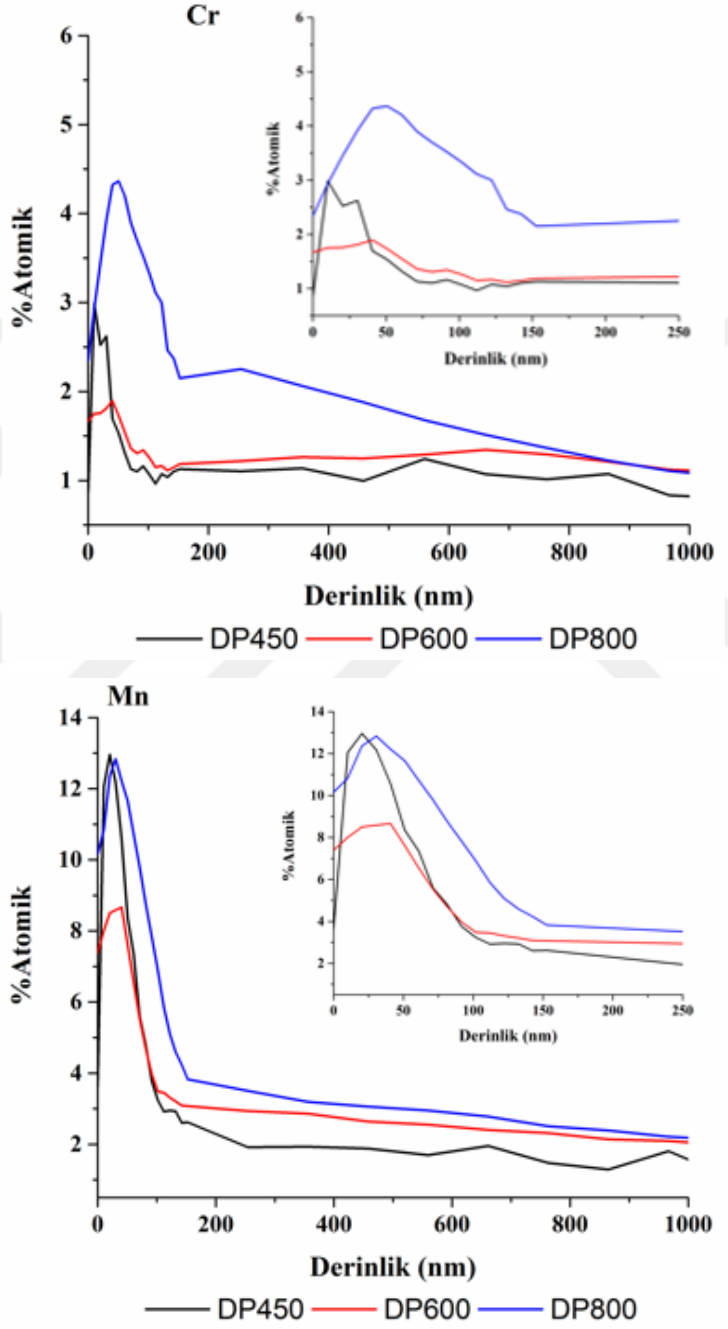


Şekil 5.10. +15 °C çiğlenme noktasında tavlama yapılan DP800 numunesinin yüzey SEM mikrografları ve EDS elementel haritalaması

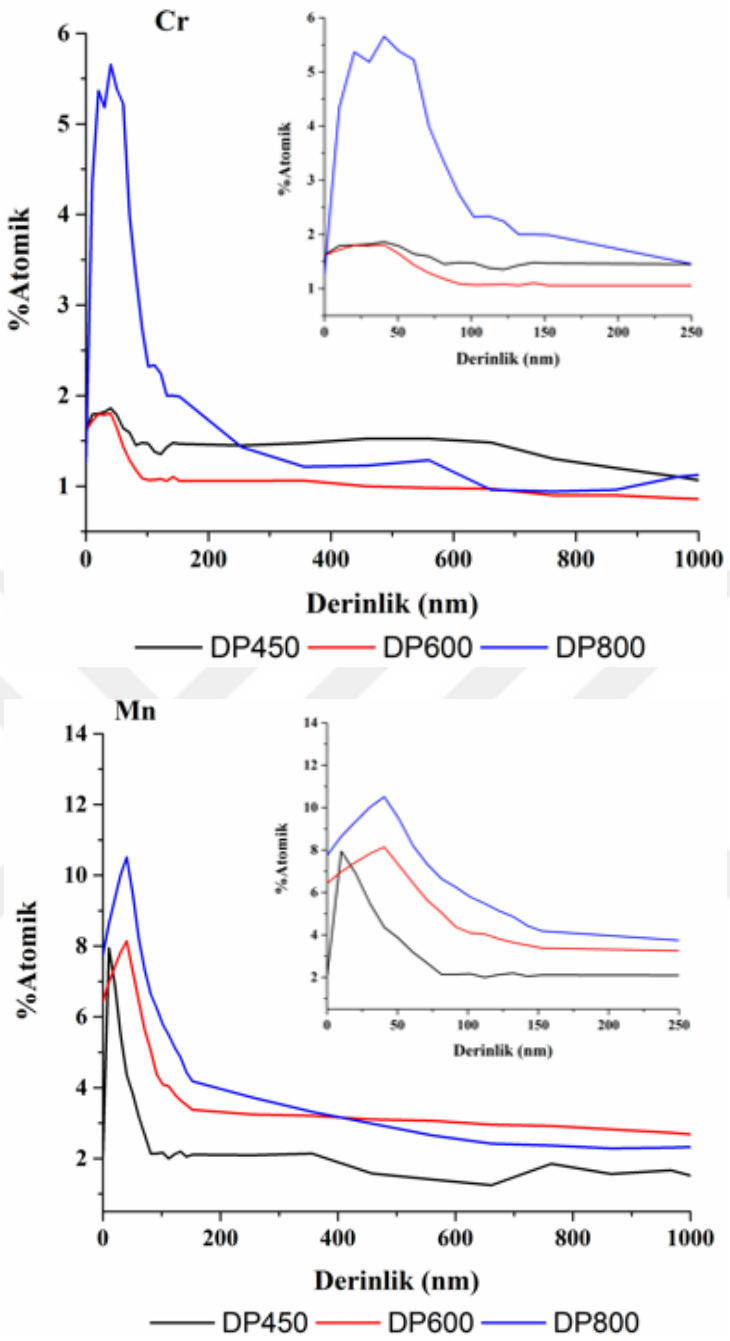
SEM incelemelerine ilave olarak yüzeydeki oksit tipleri ve kalınlıkları hakkında bilgi sahibi olmak için farklı çiğlenme noktalarında tavlanan numuneler üzerinden XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 5.11'de düşük çiğlenme noktasında tavlama yapılan numunelerin Cr ve Mn elementlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri verilmiştir. Krom elementine bakıldığında yüzeyde her üç çelikte de birikmenin olduğu ancak en fazla DP800 çeliğinde yer aldığı belirlenmiştir. DP800 çeliğinde krom elementinin DP450 ve DP600 çeliğine göre daha geç stabil konuma geçtiği ve oksit derinliğinin (150 nm) daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Mangan elementinde ise DP450 ve DP600 çeliğinde yaklaşık 100 nm derinlikte birikme varken DP800 çeliğinde oksit kalınlığının yaklaşık 150 nm olduğu belirlenmiştir. Her iki elementte de DP800 çeliğinde oksit kalınlığının diğer iki çeliğe göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek çiğlenme noktasında tavlanan üç çeliğin krom ve mangan elementlerinin derinliğe göre değişim grafiği Şekil 5.12'de verilmiştir. Mn elementi, DP800 çeliğinde düşük çiğlenme noktasında olduğu gibi yaklaşık 150 nm sonra stabil konuma geçmektedir. DP600 çeliğinde de benzer bir durum gözlemlenmiş olup, çiğlenme noktasının DP600 ve DP800 çeliğinde mangan oksit kalınlığına belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak DP450 çeliğinde çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte

mangan oksit kalınlığı yaklaşık 100 nm değerinden 80 nm'ye azalmıştır. Krom oksit derinliğindeki değişim DP800 çeliğinde yaklaşık 150 nm değerinden 100 nm değerine düşmüştür. Ancak DP450 ve DP600 çeliklerinde çiğlenme noktasındaki değişim krom oksit kalınlığında belirgin bir değişiklik yaratmamıştır.



Şekil 5.11. Düşük çiğlenme noktasında altlık malzemelerin Cr ve Mn elementlerinin derinliğe göre değişimi



Şekil 5.12. Yüksek çiğlenme noktasında altlık malzemelerin Cr ve Mn elementlerinin derinliğe göre değişimi

Oksit kalınlıklarına ilave olarak yüzeyde oluşan oksit tipleri ve oksit içerisinde yer alan elementlerin metalik formlarının hangi katmanda ortaya çıktığı da incelenmiş olup, elde edilen bilgiler Tablo 5.2 ve 5.3'te verilmiştir.

DP450, DP600 ve DP800 olmak üzere üç farklı çelik üzerinden gerçekleştirilen XPS analizlerinde çiğlenme noktasından bağımsız olacak şekilde benzer oksit tiplerinin

oluştuğu gözlemlenmiştir. Mangan elementi bağlanma enerjileri ile birlikte değerlendirildiğinde yüzeyde MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 oksit tiplerinde bulunduğu belirlenmiştir. Krom elementi ise yüzeyde Cr_2O_3 oksit formunda yer almaktadır.

DP450 çeliğinde düşük çiğlenme noktasında metalik mangan, 20 nm derinlikte iken metalik krom ise 30 nm derinlikte oksit formlarına ilave olarak açığa çıkmaktadır. Yüksek çiğlenme noktasında ise aşındırma yapılmadan direkt yüzeyde oksitlerle birlikte mangan ve krom elementlerinin metalik formları da bulunmaktadır. Çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte oksitleri bulunan elementlerin metalik formlarının direkt yüzeyde yer aldığı belirlenmiştir.

DP600 çeliğinde düşük çiğlenme noktasında sırasıyla 20 nm'de metalik krom ve 40 nm'de metalik mangan ilgili elementlerin oksitli yapılarına ilave olarak ortaya çıkmaktadır. Artan çiğlenme noktası ile birlikte metalik krom ve mangan 20 nm derinlikte ortaya çıkmaktadır. Artan çiğlenme noktası ile birlikte metalik mangan 20 nm daha yüzeyde gözlemlenirken metalik krom için derinlik bilgisinde değişiklik tespit edilmemiştir.

DP800 çeliğinde düşük çiğlenme noktasında sırasıyla 20 nm'de metalik krom ve 50 nm'de metalik mangan ilgili elementlerin oksitli yapılarına ilave olarak ortaya çıkmaktadır. 20 nm derinlikteki metalik krom, yüksek çiğlenme noktasında 10 nm'de ortaya çıkmaktadır. 50 nm derinlikteki metalik mangan ise çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte 40 nm derinlikte yer almaktadır. Çiğlenme noktasındaki artış her iki elementin metalik formunun 10 nm daha yüzeyde ortaya çıkmasına neden olmuştur. Diğer iki çeliğin derinlik profilleri ile kıyaslandığında DP800 çeliğinde mangan ve krom elementlerine ait metalik formlarının daha derinde yer aldığı belirlenmiştir.

Genel olarak çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte oksitli yapılara ilave olarak metalik formların daha üst katmanlarda ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca çeliğin içerdiği alaşım miktarındaki artış ile birlikte metalik mangan ve metalik krom elementlerinin daha derinlerde bulunduğu belirlenmiştir. XPS analizlerindeki mangan ve krom elementlerinin metalik formlarının ve oksitlerinin derinliği değerlendirildiğinde yüzeydeki seçici oksitler ve stabilitesi/kararlılığı açısından DP450 çeliğinin daha avantajlı olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5.2. XPS analiz sonuçlarının düşük çiğlenme noktası (-25 °C) ve altlık malzemeye göre analizi

Malzeme	Veri alınan katman bilgisi (nm)	Mn 2p3/2 (eV)	Cr 2p3/2 (eV)	Yapı
DP450	0	640,54 641,06 642,27	576,58	MnO, MnO_2 ve Mn_2O_3 Cr_2O_3
	20	638,61 640,67 641,67 643,12	576,61	Metalik Mn, MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	30	638,82 640,72 641,75 643,32	574,7 576,81	Metalik Mn, MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
DP600	0	641,78 642,68 643,63	577,07	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	10	640,67 641,11 642,62	576,84	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	20	640,75 641,06 642,58	573,89 576,92	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	30	640,65 641,21 642,72	574, 83 577,19	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	40	638,53 640,58 641,75 643,62	574, 93 577,34	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2, metalik Mn Cr_2O_3 ve metalik Cr
DP800	0	640,23 641,22 642,58	576,9	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	10	640,64 641,47 642,9	576,94	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	20	640,85 641,34 642,86	574,2 576,98	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	30	640,54 641,39 642,88	574,04 576,92	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	40	640,53 641,38 642,85	574,72 577,1	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	50	638,98 640,57 641,33 642,80	574,39 576,85	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2, metalik Mn Cr_2O_3 ve metalik Cr

Tablo 5. 3. XPS analiz sonuçlarının yüksek çiğlenme noktası (+15 °C) ve altlık malzemeye göre analizi

Malzeme	Veri alınan katman bilgisi (nm)	Mn 2p3/2 (eV)	Cr 2p3/2 (eV)	Yapı
DP450	0	635,71 640,95 642,22	571,3 576,81 580,86	Metalik Mn, MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
DP600	0	640,55 641,61 643,23	577,1	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	10	640,28 641,41 642,9	576,89	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	20	640,44 639,22 641,32 642,74	574,66 577,1	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2, metalik Mn Cr_2O_3 ve metalik Cr
DP800	0	640,43 641,47 642,96	576,8	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3
	10	640,72 641,88 643,75	574,41 576,73	MnO, MnO2 ve Mn2O3 Cr2O3 ve metalik Cr
	20	640,79 641,93 643,66	574,66 576,89	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	30	640,86 642,04 643,57	575,06 577,12	MnO, Mn_2O_3 ve MnO_2 Cr_2O_3 ve metalik Cr
	40	638,55 640,63 641,69 643,24	574,91 576,99	MnO ve Mn_2O_3, MnO_2, metalik Mn Cr_2O_3 ve metalik Cr

5.3. Kaplama Karakterizasyonu

5.3.1. Yüzey Kaplama Karakterizasyonu

Altlık malzemenin, çiğlenme noktası (-25 °C, 0 °C, +15 °C) ve GAF sıcaklığının (505 °C, 525 °C, 540 °C, 560 °C) bir fonksiyonu olarak simülasyon numunelerinin kaplama yüzeyleri SEM'de karakterize edilmiştir. Karakterizasyon bulguları Şekil 5.13 ile Şekil 5.24 aralığında sunulmuştur.

Düşük GAF sıcaklığı (505 °C) ve düşük çiğlenme noktasında (-25 °C) DP450, DP600 ve DP800 çeliklerinde gerçekleştirilen simülasyon üretimlerinde GA kaplama yapısı için

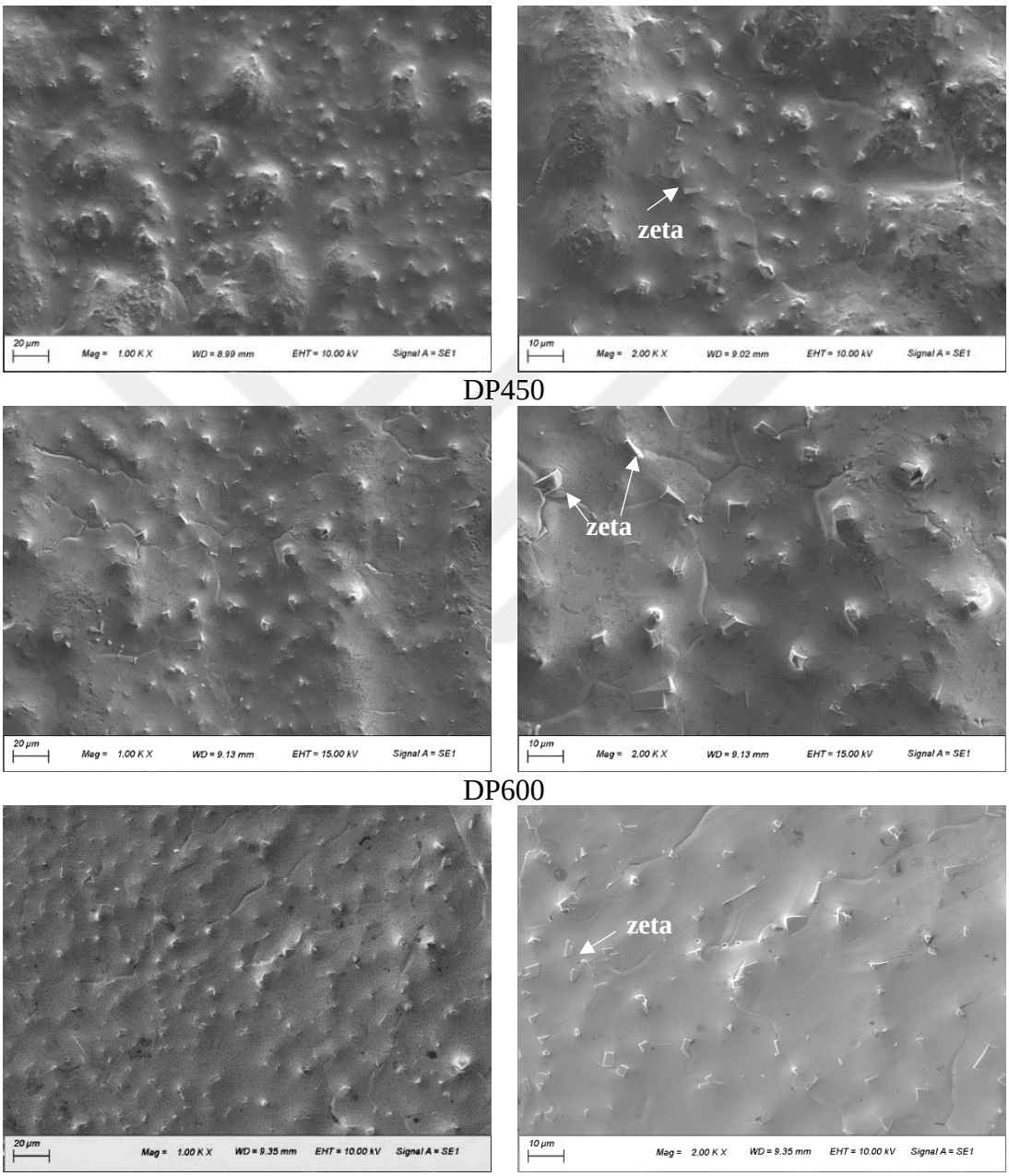
demir difüzyonunun yetersiz olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.13). Üç altlık malzemeye ait galvanil kaplama yüzeyinde zeta kristallerinin bulunması kaplamada alaşımlamanın yetersiz olduğunu ifade etmektedir. Şekil 5.13'te kaplamalardaki temsili zeta fazları ok ile gösterilmiştir. Yüzeyde zeta ve eta fazları bir arada bulunmaktadır. Eta fazı saf çinkoyu temsil etmekte olup yüzeydeki varlığı bahsi geçen bölgelerde demir difüzyonunun olmadığını göstermiştir. Zeta fazı ile belirtilen yerlerde ise sınırlıda olsa demir difüzyonu bulunmaktadır. Yetersiz alaşımlamanın yanı sıra yüzeyde topografik bir görünümün olduğu da belirlenmiştir.

GA kaplama içerisinde başlıca Γ, δ ve ζ fazları yer almaktadır. İdeal galvanil kaplama içerisinde başlıca δ fazının yer alması beklenmektedir. Çelik ile kaplama arayüzeyinde yer alan Γ fazının 1 μm kalınlığından daha az olması istenmektedir. En dış yüzeyde yer alan ζ fazının ise şekillendirme performansını olumsuz etkilemeyecek düzeyde olabildiğince minimum olması talep edilmektedir. Bahsi geçen fazların Fe-Zn arayüzeyindeki çekirdeklenme sırası ζ fazıyla başlar, δ fazı ile devam eder ve en sonunda sütunsal Γ fazı oluşur (Şekil 3.20 ve 3.21).

Arzu edilen alaşımlı kaplama özelliklerinin elde edilebilmesi için FeZn reaksiyon kinetiğinin yani ısıtma hızı, tavlama sıcaklığı ve süresi ile soğutma hızının çok iyi kontrol edilmesini gerektirmektedir. Tavlama işlem parametrelerinin yanı sıra çinko banyosunun sıcaklığı ve kimyasal bileşimi, altlık çelik sacın kimyasal bileşimi, yüzeysel ve içyapısal özellikleri de nihai kaplama yapısını ve buna bağlı kaplama özelliklerini etkilemektedir (Marder, 2000). Bu doğrultuda altlık malzeme ve proses koşullarının birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

Düşük GAF sıcaklığında çiğlenme noktasının -25 °C'den 0 °C'ye yükseltilmesi ile gerçekleştirilen simülasyon çalışmasına ait numunelerin SEM incelemeleri Şekil 5.14'te sunulmuştur. Çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte DP450 çeliğinin galvanil kaplamasında demir difüzyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Aynı proses koşullarında DP600 ve DP800 çeliğinde ise yetersiz alaşımlamanın olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.14). Düşük GAF sıcaklığı ve düşük çiğlenme noktasında gerçekleştirilen simülasyon numunelerinin kaplama yüzeyinde olduğu gibi zeta ve eta fazı bulunmaktadır. Çiğlenme noktasındaki artış, DP600 ve DP800 çeliğinde faz dönüşümüne bir etki yapmasa da zeta intermetaliklerinin göreceli olarak artmasına olanak

sağlamıştır. Bu durum, demir difüzyonu yetersiz olsa da kaplama içerisine difüze olan demir miktarında az da olsa artış olduğunu düşündürmektedir. Bahsi geçen proses koşullarında DP450 çeliği haricinde diğer iki çelikte hedeflenen galvanil kaplamasının elde edilemediği gözlemlenmiştir.

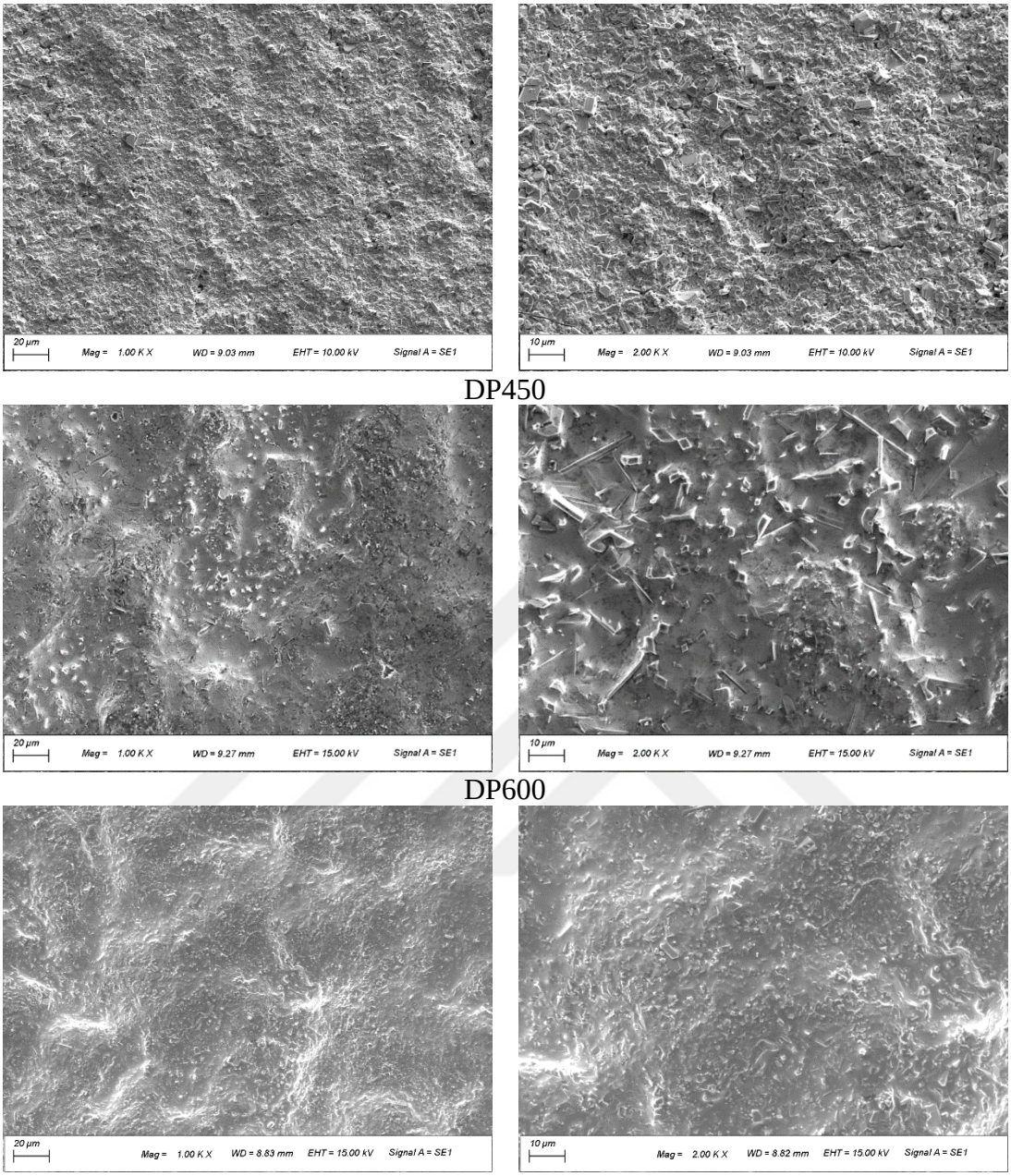


DP450

DP600

DP800

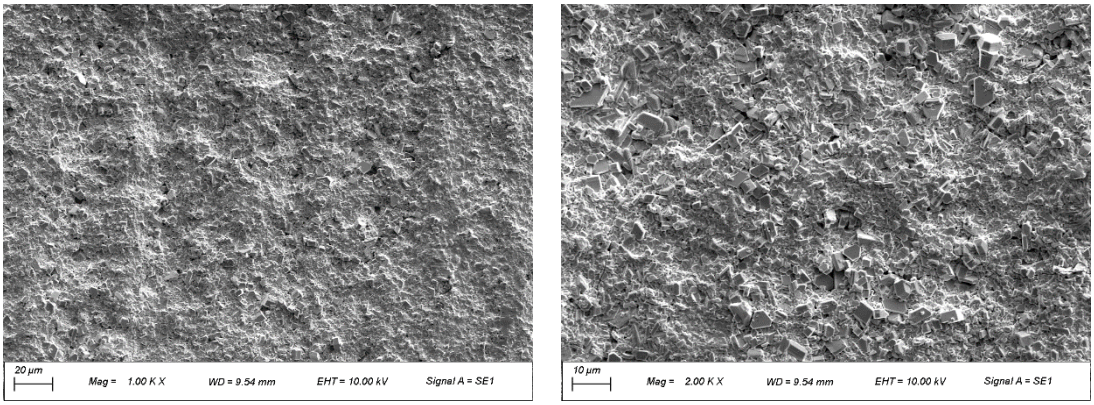
Şekil 5.13. dp: -25 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları



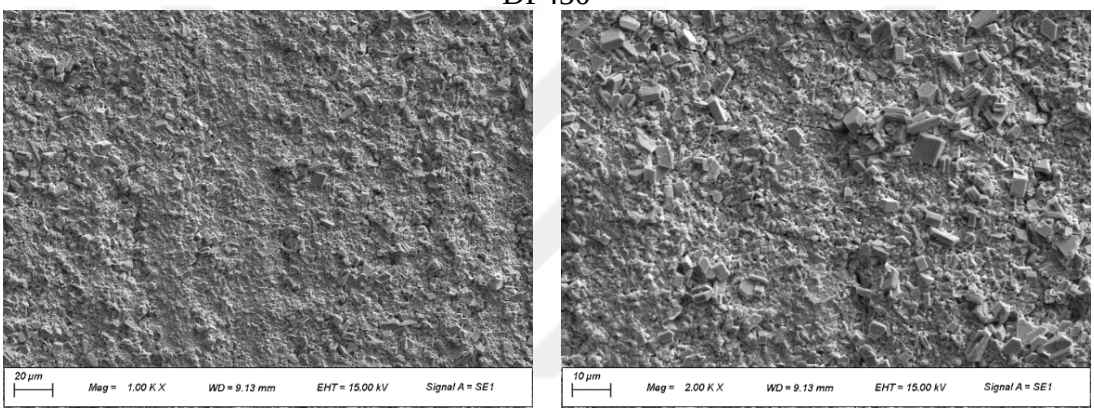
Şekil 5.14. dp: 0 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

Düşük GAF sıcaklığında ve yüksek çiğlenme noktasında gerçekleştirilen simülasyon üretimlerinde DP450 ve DP600 çeliklerinin galvanil kaplamalarında hedeflenen GA yapısına ulaşılmıştır. Çiğlenme noktası +15 °C'ye doğru yükseldiğinde alaşımlamanın gerçekleştiği ve yüzeyde δ fazının hakim olduğu belirlenmiştir. Bu durum çiğlenme noktasının artması ile birlikte FeZn reaksiyon kinetiğininin hızlandığı ve alaşımlamanın yeterli olduğunu göstermektedir (Şekil 5.15). Ancak DP800 çeliğinde yeterli demir difüzyonu sağlanamadığı için hala zeta fazının yer aldığı belirlenmiştir. Diğer çiğlenme

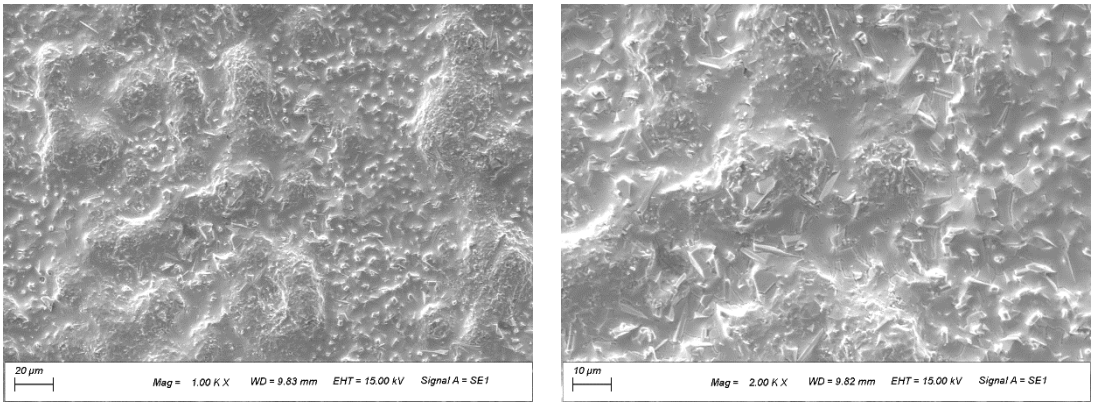
noktasındaki kaplama yüzeyleri ile kıyaslandığında zeta kristallerinin oluşumunun göreceli olarak arttığı gözlemlenmiştir.



DP450



DP600



DP800

Şekil 5.15. dp: +15 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

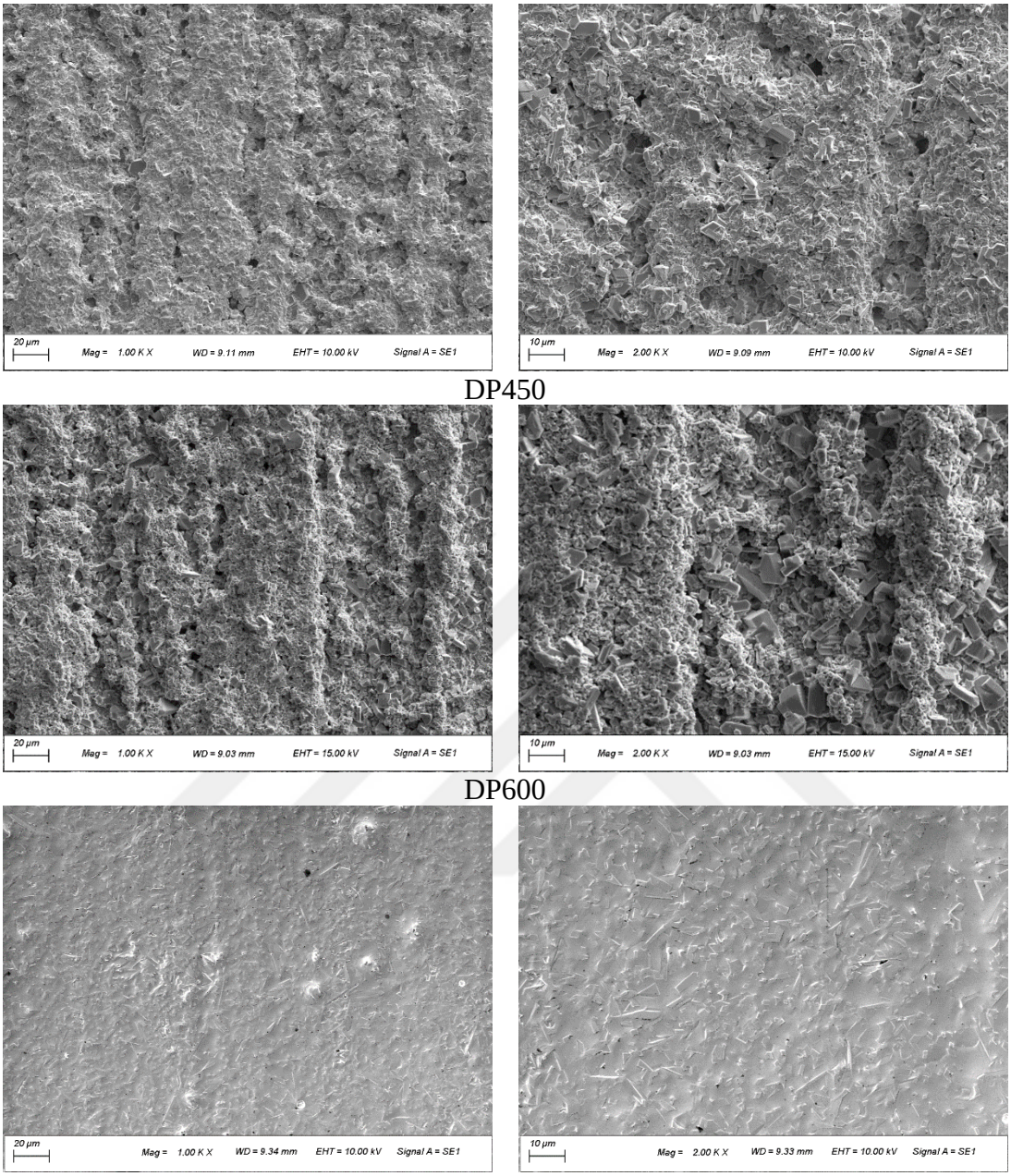
GAF sıcaklığının 525 °C ve çiğlenme noktasının -25 °C olduğu simülasyon numunelerinin galvanil kaplama yüzey SEM incelemesi Şekil 5.16'da verilmiştir. Düzensiz gerçekleşen demir difüzyonu kaynaklı özellikle DP450 ve DP600 çeliklerinin galvanil kaplama yüzeyinde topografik bir yapının olduğu tespit edilmiştir. Demir difüzyonuna bağlı olarak bölgesel olarak delta fazı morfolojilerinde de farklılıkların

olduğu belirlenmiştir. Düşük çiğlenme noktasında yüzeydeki seçici oksitler nedeniyle kaplama içerisine difüze olan demir miktarının farklılaştığı düşünülmektedir. Ancak DP450 çeliğinde difüzyonun diğer çeliklere kıyasla daha rahat gerçekleştiği ve bundan dolayı topografik görünümün daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum XPS analiz sonuçları ile birbirini desteklemektedir.

DP800 çeliğinde diğer iki çelikten farklı olarak alaşımlamanın hala yetersiz olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.16). GAF sıcaklığının 505 °C olduğu koşul ile kıyaslandığında zeta intermetaliklerinin arttığı ancak demir difüzyonunun hala yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma, XPS analiz sonuçlarında da belirtildiği gibi yüzeyde yer alan mangan ve krom oksitlerin neden olduğu düşünülmektedir.

GAF sıcaklığı 525 °C olan simülasyon numunelerinde çiğlenme noktasının -25 °C yerine 0 °C olduğu duruma ait yüzey SEM incelemeleri Şekil 5.17'de verilmiştir. DP450 ve DP600 çeliklerinde galvanil kaplama yüzeyindeki topografik yapının düzeldiği ve optimum galvanil kaplama yapısı olan δ intermetaliğinin kaplamada hâkim olduğu belirlenmiştir. Bu durum çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte yüzeydeki seçici oksit davranışının ve dolayısıyla demir difüzyonunun değiştiğini göstermektedir. DP800 çeliğinin galvanil kaplamasında bahsi geçen sıcaklıkta çiğlenme noktasındaki artış demir difüzyonu için yeterli olamamıştır. DP450 ve DP600 çeliği için yeterli olan proses koşulları DP800 çeliğinde hala geliştirilmeye açık konumdadır.

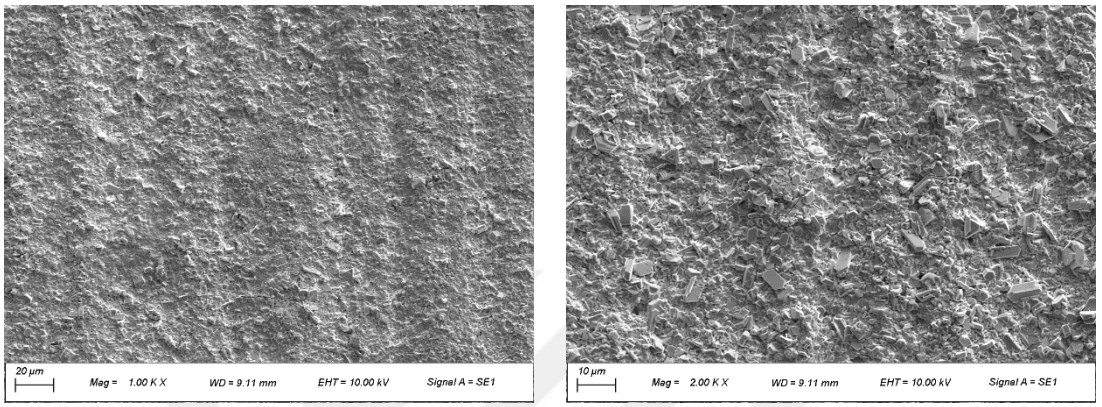
GAF sıcaklığı 525 °C ve deneysel çalışmadaki en yüksek çiğlenme noktası olan +15 °C'de gerçekleştirilen simülasyon numunelerinin yüzey SEM incelemeleri Şekil 5.18'de sunulmuştur. Yüzey SEM mikrografları incelendiğinde DP450 ve DP600 çeliğinin çiğlenme noktası 0 °C olan numunelerdeki gibi hedeflenen galvanil kaplama yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ancak kaplamadaki δ1p intermetaliğine ilave göreceli olarak demir içeriği daha yüksek olan δ1k intermetaliğinin de arttığı belirlenmiştir. Bu durum demir difüzyonun kolaylaştığını ve delta intermetaliğinde farklı demir içeriğine sahip farklı morfolojilerde delta fazı oluşumuna neden olduğunu göstermektedir. Galvanil kaplamadaki faz oluşumu açısından değerlendirildiğinde δ1p intermetaliğinin daha baskın olduğu ve δ1k intermetaliği boyutlarının nihai ürün özelliklerini olumsuz etkileyecek düzeyde olmadığı gözlemlenmiştir.



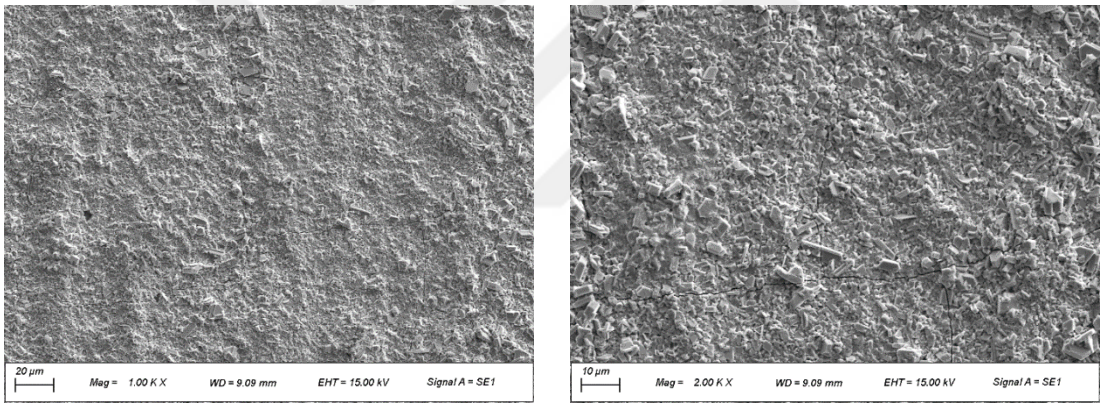
Şekil 5.16. dp: -25 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

DP800 çeliğinde GAF sıcaklığı 525 °C'ye ait simülasyon numunelerinde sadece yüksek çiğlenme noktasında (+15 ˚C) galvanil kaplamanın zeta ve eta fazı yerine başlıca delta intermetaliğinden oluştuğu ve alaşımlamanın yeterli olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.18). DP800 çeliğinin içerdiği mangan, krom gibi alaşım elementlerindeki artış yüzeydeki seçici oksitlenme davranışını da etkilemektedir. Buna ilave olarak çelikte yer alan fosfor alaşım elementindeki artış da arayüzey tabakasının kararlılığını arttırarak demir difüzyonu için bariyer görevi görmektedir. Altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu

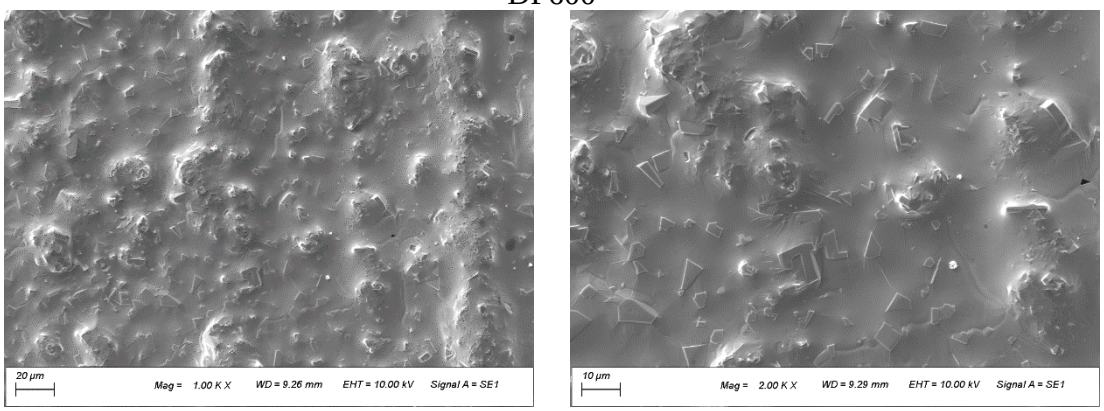
ve proses koşullarına göre kaplamadaki intermetaliklerin oluşumu değişmektedir. Çalışmada kullanılan DP450, DP600 ve DP800 altlık malzemeleri için ortak proses koşulları değerlendirildiğinde hedeflenen galvanil kaplama yapısına 525 ˚C GAF sıcaklığı ve +15 ˚C çiğlenme noktasındaki simülasyon çalışmalarında elde edildiği gözlemlenmiştir.



DP450

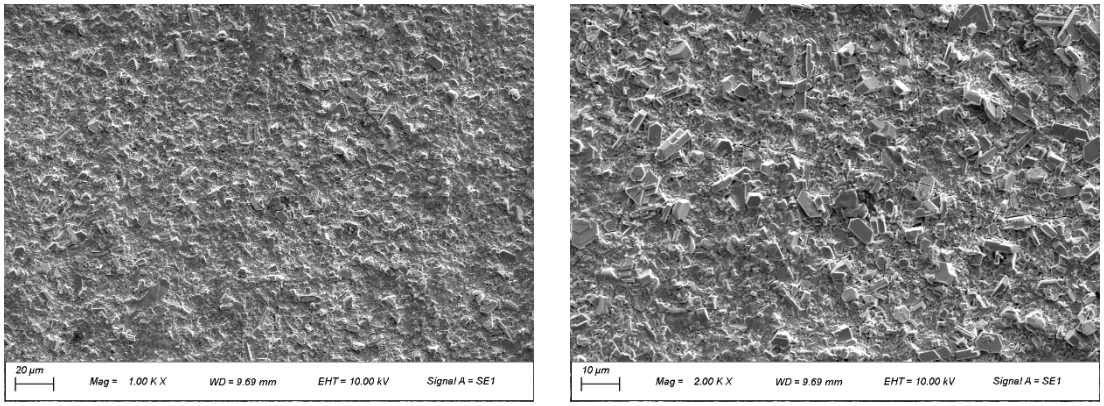


DP600

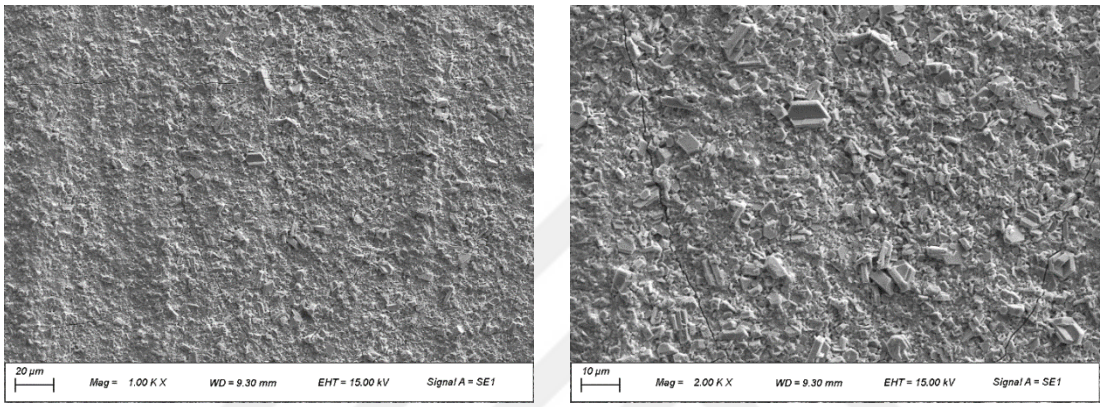


DP800

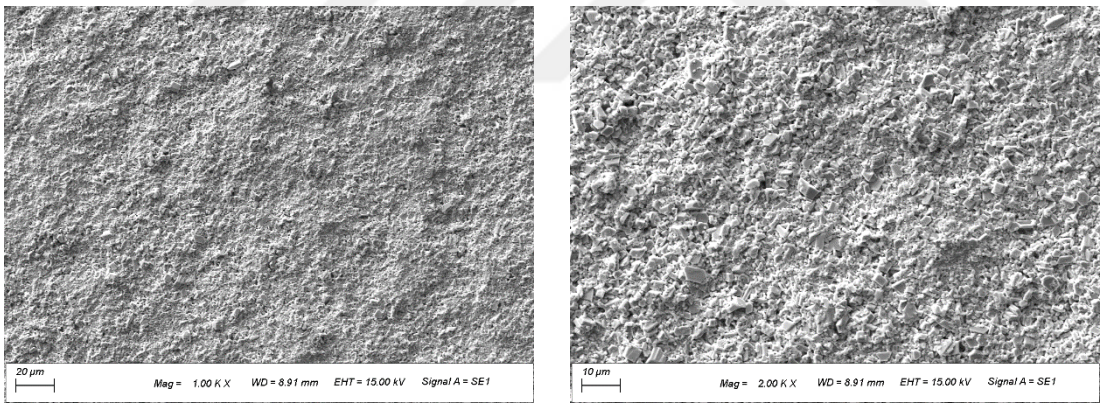
Şekil 5.17. dp: 0 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları



DP450



DP600



DP800

Şekil 5.18. dp: +15 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

GAF sıcaklığının 540 °C olduğu ve düşük çiğlenme noktasında (-25 ˚C) gerçekleştirilen simülasyon üretimlerine ait numunelerin galvanil kaplama SEM incelemesi Şekil 5.19'da yer almaktadır.

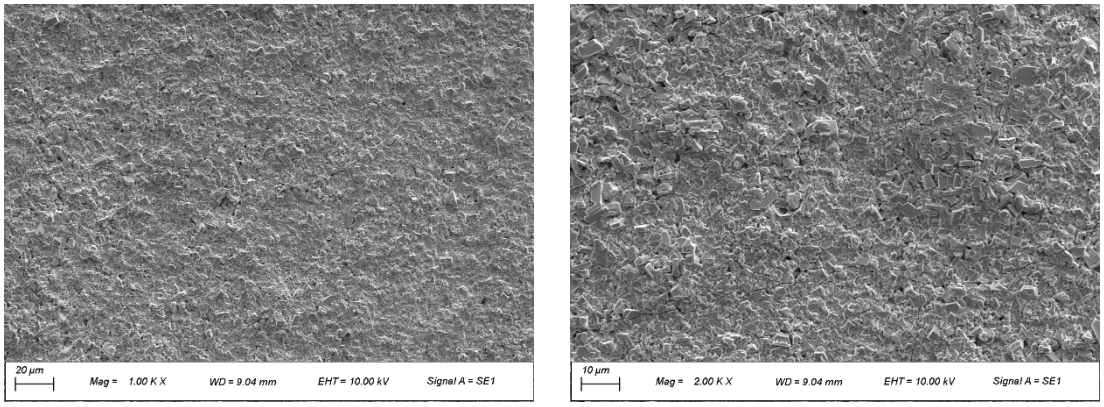
DP450 çeliğinde düşük çiğlenme noktası ve GAF sıcaklığı 525 °C olan galvanil kaplamadaki topografik görünümün burada kaybolduğu belirlenmiştir. Aynı çiğlenme noktasında GAF sıcaklığındaki artış demir difüzyonunun daha düzenli gerçekleşmesine olanak sağlamıştır (Şekil 5.19).

DP600 çeliğinde ise artan GAF sıcaklığına bağlı olarak düşük çiğlenme noktasında (-25 ˚C) topografik görünümün azaldığı ancak hala kaplamada yer aldığı belirlenmiştir (Şekil 5.19). Buna en büyük etkenin GAF 540 °C'de yüzeydeki oksitleri geçmesine olanak sağlayan Fe difüzyonunun hızlanması olduğu düşünülmektedir. GAF sıcaklığı 540 °C / çiğlenme noktası -25 °C olan DP600 galvanil numunesinde düzensiz demir difüzyonuna bağlı delta morfolojilerindeki farklılıklar, GAF sıcaklığı 525 °C / çiğlenme noktası -25 °C olan simülasyonun numunesindeki gibi yer almaktadır.

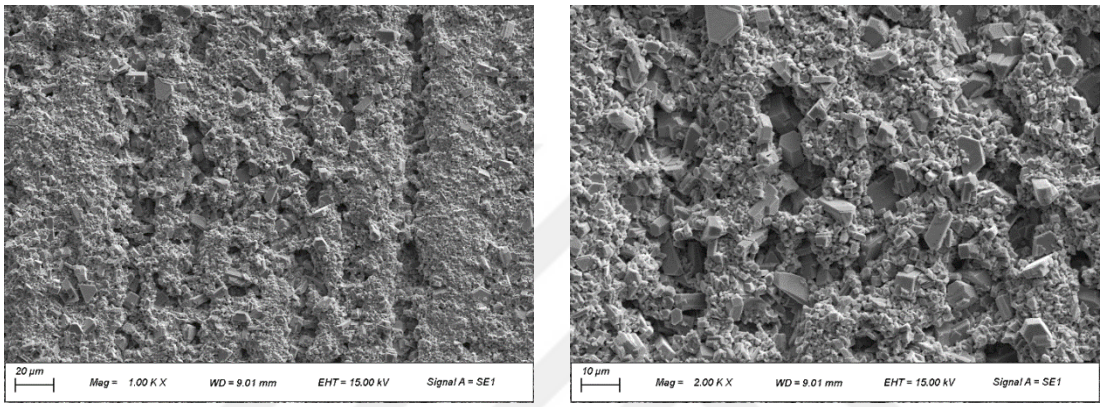
DP800 çeliğinde ise düşük çiğlenme noktasındaki (-25 ˚C) GAF sıcaklığı 505 °C, 525 °C ve 540 ˚C olan simülasyon üretimlerine ait galvanil numuneler kıyaslandığında kaplama içindeki demir difüzyonun arttığı ama hala demir difüzyonunun yeterli ve homojen olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.19). Düşük çiğlenme noktasında GAF sıcaklığındaki yaklaşık 35 ˚C'lik artış hedeflenen demir difüzyonu için yeterli gelmemiştir.

GAF sıcaklığı 540 ˚C ve düşük çiğlenme noktasında gerçekleştirilen simülasyon numuneleri kendi içlerinde kıyaslandığında DP450 ve DP600 çeliklerinin galvanil kaplamalarında hedeflenen Fe-Zn intermetaliklerinin (delta) oluştuğu ancak DP800 çeliğinde Fe difüzyonun istenen düzeyde olmadığı ve topografik görünümün yer aldığı belirlenmiştir.

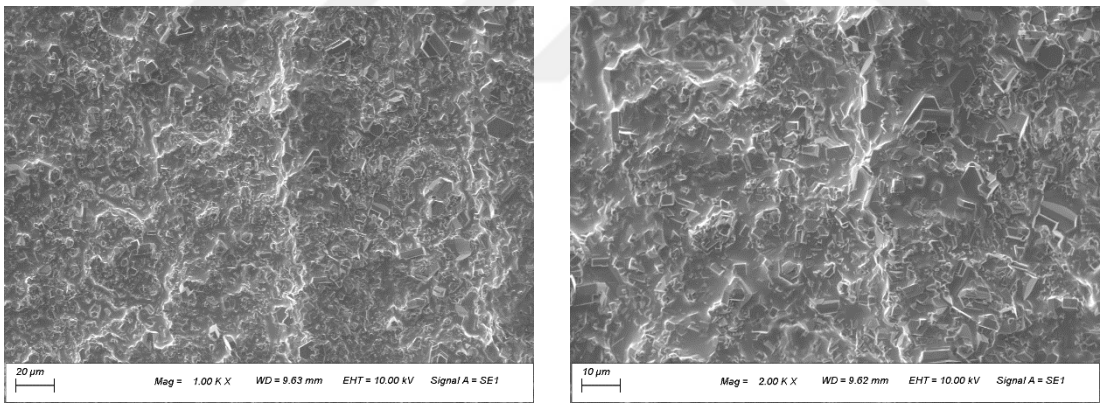
Şekil 5.20'de GAF sıcaklığının 540 °C ve çiğlenme noktasının 0 °C olduğu simülasyon üretimlerine ait galvanil kaplamalarının SEM incelemesi bulunmaktadır. DP450, DP600 ve DP800 çeliklerinin galvanil kaplamasında başlıca δ intermetaliğinin yer aldığı gözlemlenmiştir. Kaplama yüzeyinde her üç çelikte de zeta intermetaliği bulunmamaktadır. DP800 çeliğinin GAF sıcaklığı 540 ˚C ve düşük çiğlenme noktasındaki simülasyonuna ait galvanil kaplama yapısı ile birlikte incelendiğinde çiğlenme noktasındaki artışın hedeflenen galvanil yapısının elde edilmesine olanak sağladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca DP600 çeliğinde faz yapısının yanı sıra topografik görünümün de düzeldiği tespit edilmiştir. Buna ilave olarak DP600 çeliğinde DP450 çeliğine kıyasla göreli olarak δ1k fazının da bulunduğu belirlenmiştir. Bahsi geçen proses koşulunda altlık malzemelerin galvanil kaplamasına başarılı demir difüzyonu sağlanmıştır.



DP450



DP600



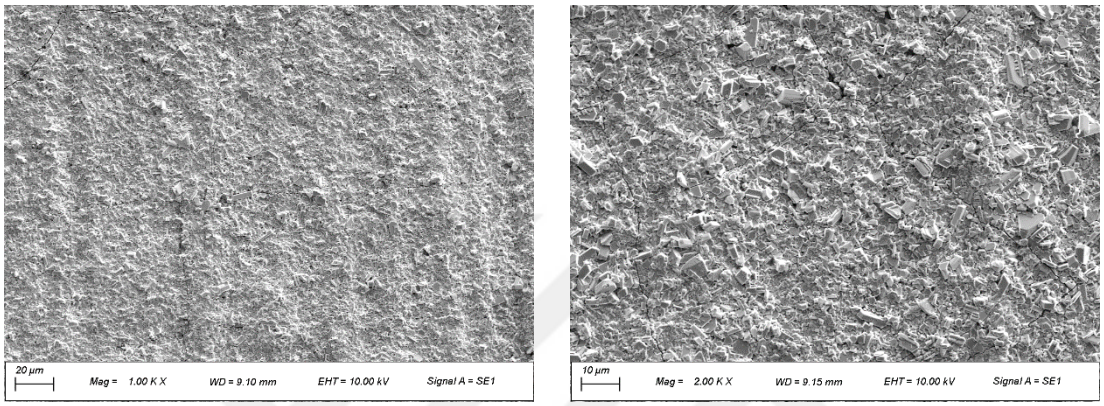
DP800

Şekil 5.19. dp: -25 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

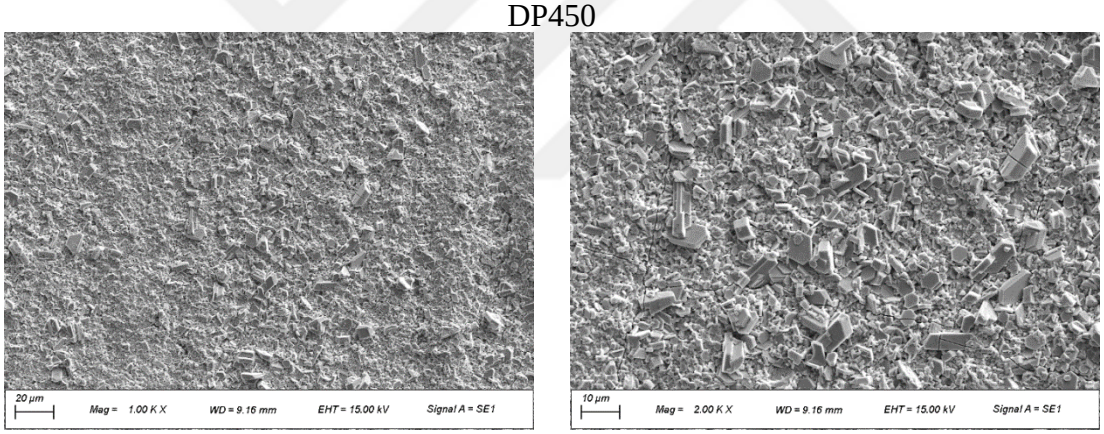
GAF sıcaklığının 540 °C olduğu ve yüksek çiğlenme noktasındaki (+15 ˚C) simülasyon üretimlerine ait galvanil kaplamaların SEM incelemesi Şekil 5.21'de sunulmuştur.

Şekil 5.20 ile Şekil 5.21'deki karakterizasyon bulguları birlikte incelendiğinde özellikle DP600 çeliğinde gözlemlenen δ1k fazının çiğlenme noktasının 0 °C yerine 15 °C olması ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte yüzeydeki seçici oksitlerin azaldığını ve demir difüzyonunun daha düzenli difüze olduğunu göstermektedir.

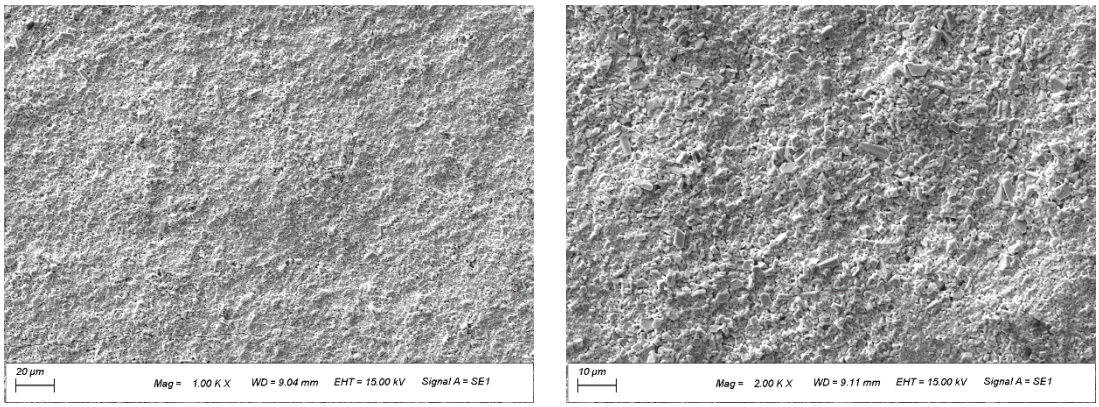
Çalışmada kullanılan 3 altlık malzemenin galvanil kaplama performansı GAF sıcaklığının 540 ˚C ve 3 farklı çiğlenme noktasındaki proses koşulları çerçevesinde değerlendirildiğinde DP450 ve DP600 çeliklerinin üç koşulda da delta fazına sahip olduğu belirlenmiştir. DP800 çeliğinde ise düşük çiğlenme noktasındaki (-25 ˚C) simülasyonu hariç hedeflenen galvanil kaplama yapısına ulaşıldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21).



DP450

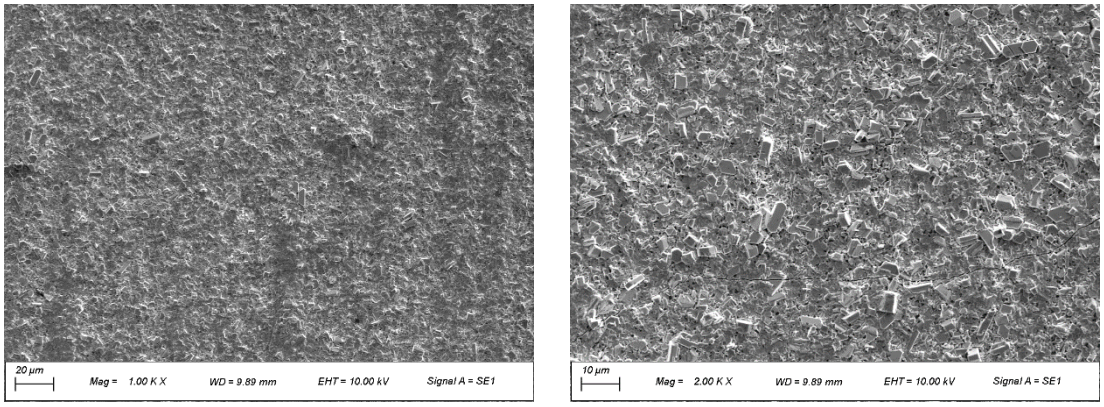


DP600

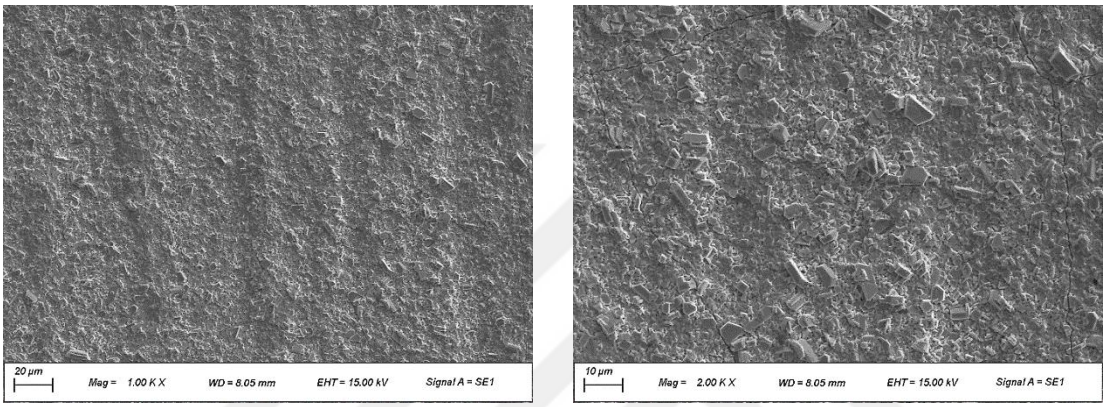


DP800

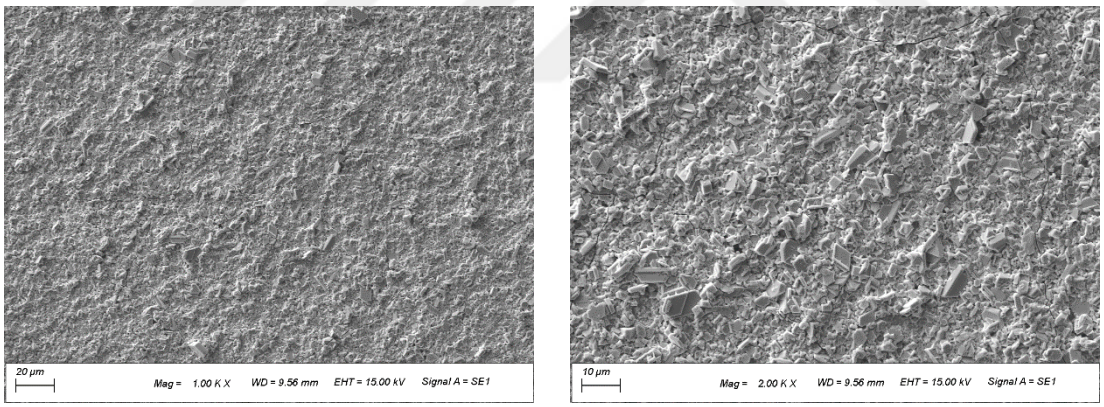
Şekil 5.20. dp: 0 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları



DP450



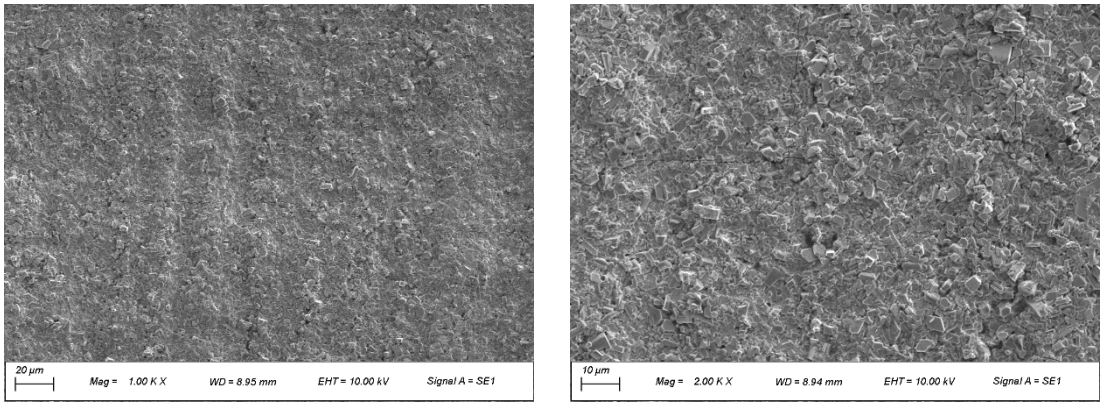
DP600



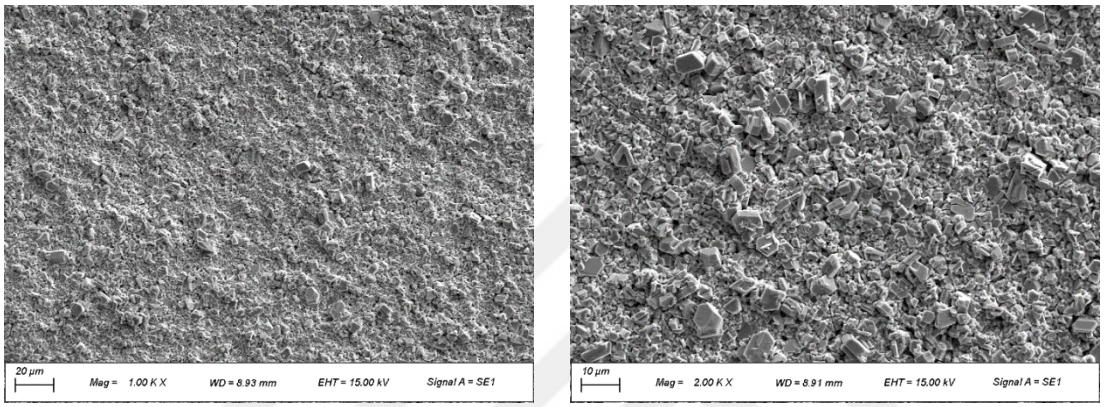
DP800

Şekil 5.21. dp: +15 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

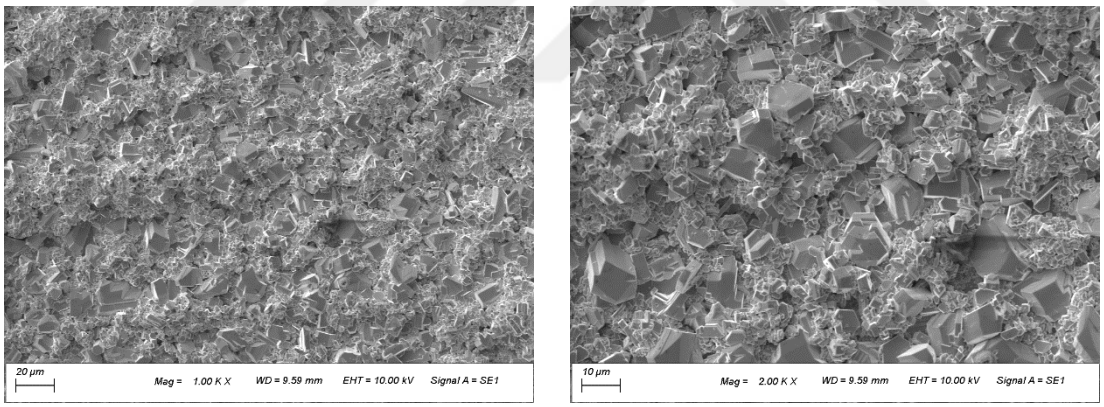
GAF sıcaklığı deneysel çalışmada en yüksek 560 °C olarak seçilmiş olup, ilgili sıcaklık ve üç farklı çiğlenme noktasındaki simülasyon çalışmasına ait yüzey SEM incelemeleri Şekil 5.22 ile 5.24 aralığında sunulmuştur. Yüksek GAF sıcaklığında ve düşük çiğlenme noktasında (-25 °C) DP600 çeliğinde de topografik görünümün ortadan kalktığı tespit edilmiştir (Şekil 5.22). DP800 çeliğinde ise düşük çiğlenme noktasında hedeflenen alaşımlama GAF sıcaklığı 560 °C olduğu simülasyonlarda elde edilmiştir. Ancak demir difüzyonun düzensiz olması kaynaklı delta morfolojilerinde farklılıklar bulunmaktadır.



DP450



DP600

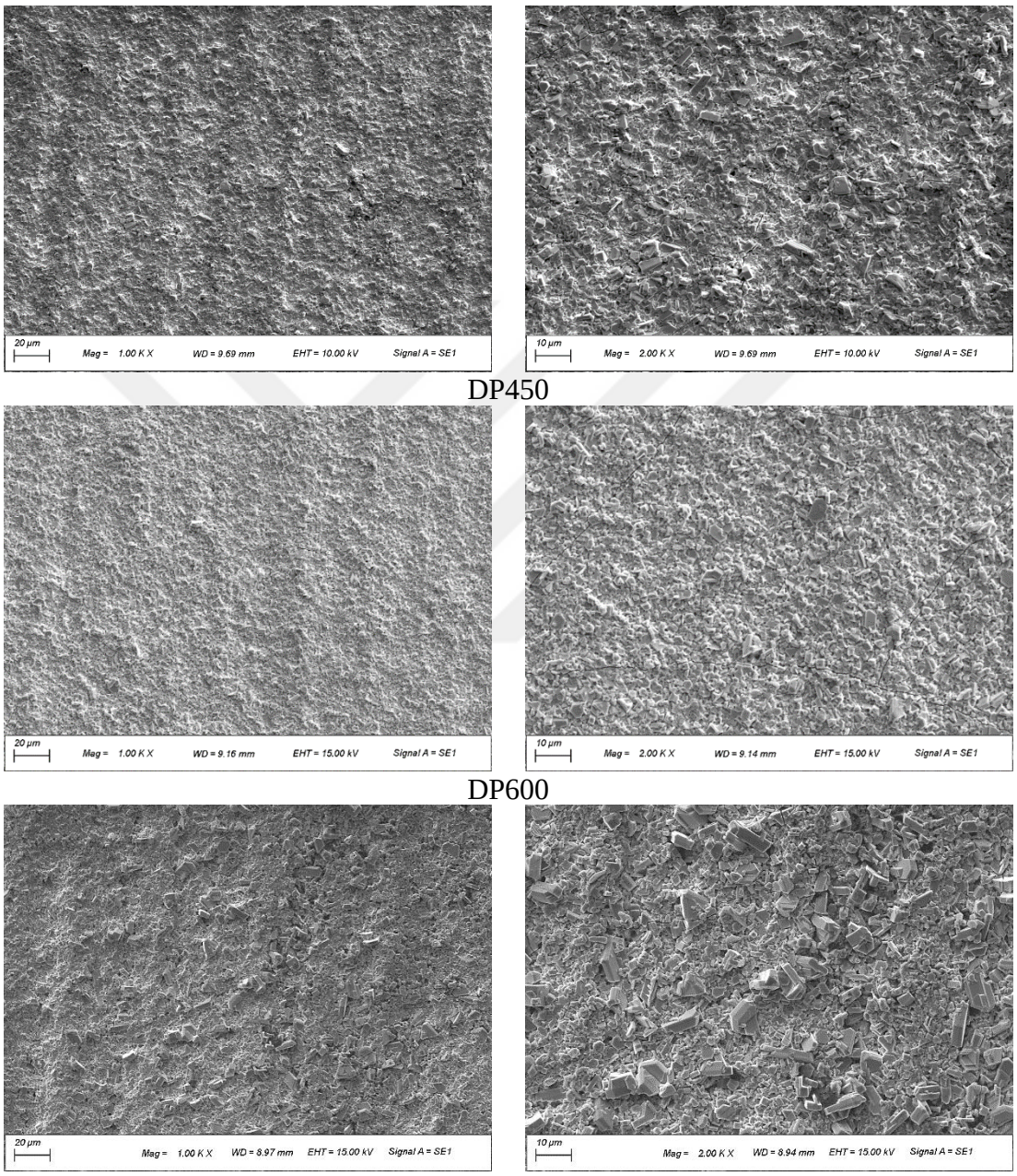


DP800

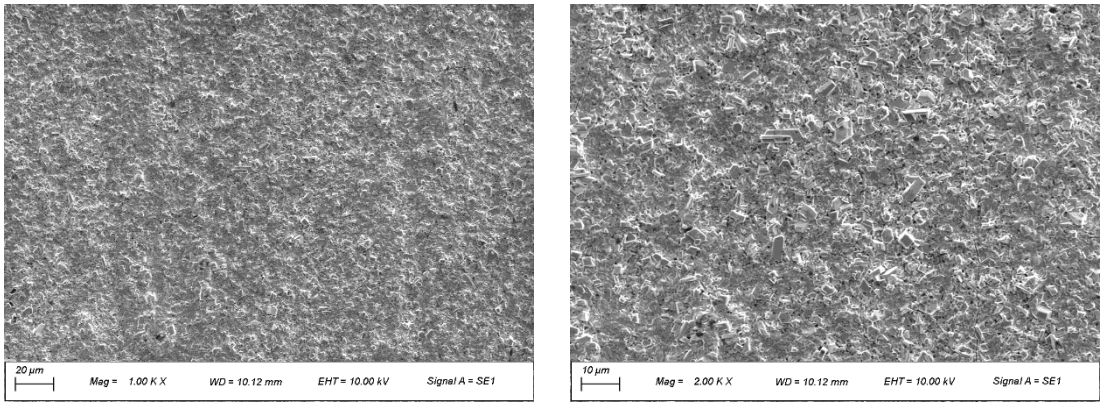
Şekil 5.22. dp: -25 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

GAF sıcaklığı 560 °C ve çiğlenme noktası 0 °C ile 15 °C olan simülasyon numunelerinde hedeflenen galvanil kaplama yapısının elde edildiği gözlemlenmiştir. IF altlık malzeme kullanıldığında uygun GA kaplama yapısının elde edilmesi yani alaşımlamanın sağlanabilmesi için GAF sıcaklığı 490-520 °C olacak şekilde üretimler yapılmaktadır. Deneysel çalışmada IF malzemeye göre yüksek ve farklı GAF sıcaklıklarında simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak demir difüzyonundaki artış ile birlikte baskın δ1k fazının kaplamada yer almadığı tespit edilmiştir. Aynı

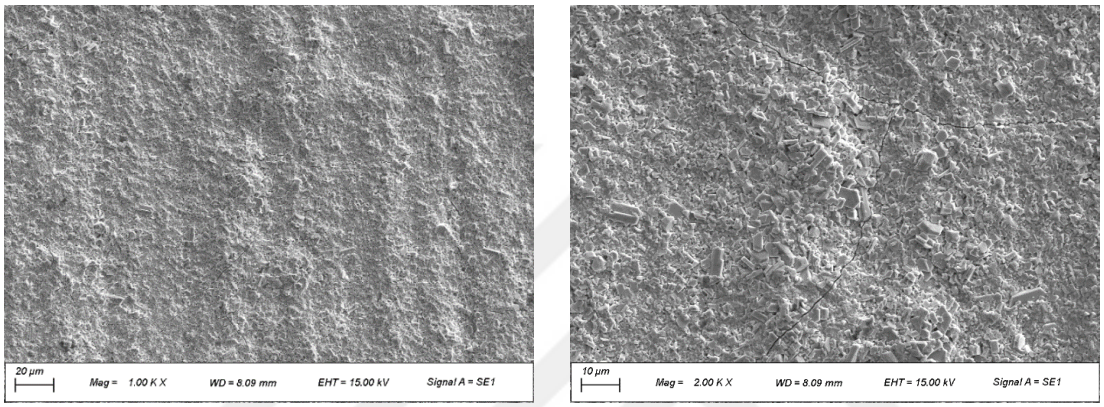
koşullarda altlık malzeme IF olacak şekilde üretimler yapılsaydı kaplamada δ1k fazı baskın olur ve yüzey topografyası belirgin bir şekilde etkilenirdi. Bu durum altlık malzemenin kimyasal içeriğine ve yüzeydeki seçici oksitlere bağlı olarak demir difüzyonun ve dolayısıyla kaplama alaşımının etkilendiğini göstermektedir.



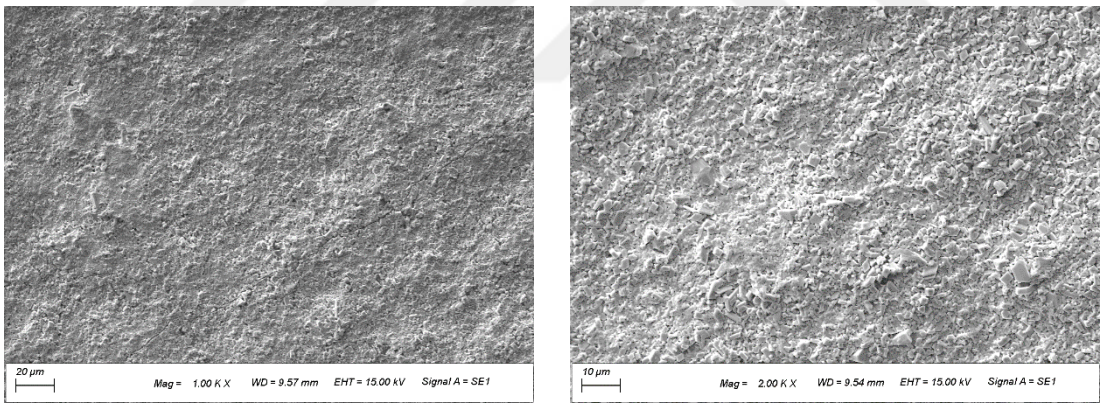
Şekil 5.23. dp: 0 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları



DP450



DP600



DP800

Şekil 5.24. dp: +15 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama yüzey SEM mikrografları

Yüzey SEM incelemelerine ilave olarak kaplamaların pürüzlülük değerlerinin incelenmesi amacıyla profilometre ölçümleri yapılmış olup, Tablo 5.4 ile Tablo 5.6 aralığında sonuçlar paylaşılmıştır. Özellikle 505 °C ve 525 °C gibi düşük GAF sıcaklığı ve düşük çiğlenme noktasında gerçekleştirilen simülasyon çalışmalarındaki pürüzlülük değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum kaplamadaki alaşımlamanın homojen ve yeterli olmaması kaynaklı yüzeydeki topografik görünümden kaynaklanmaktadır. Bu bilgilere ilave olarak delta fazındaki morfolojik farklılıkların olması da pürüzlülük

değerinde artışa neden olmuştur. Yüzey SEM incelemesi ile profilometre sonuçları birbirini destekler niteliktedir.

Tablo 5.4. DP450 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı pürüzlülük değişimi

GAF sıcaklığı (°C)	Çiğlenme noktası (°C)	Pürüzlülük (µm)
505	-25	3,95
	0	2,58
	15	2,20
525	-25	2,83
	0	1,42
	15	1,17
540	-25	1,49
	0	1,31
	15	1,41
560	-25	1,40
	0	1,36
	15	1,27

Tablo 5.5. DP600 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı pürüzlülük değişimi

GAF sıcaklığı (°C)	Çiğlenme noktası (°C)	Pürüzlülük (µm)
505	-25	3,83
	0	4,20
	15	2,25
525	-25	3,14
	0	1,37
	15	1,00
540	-25	1,93
	0	1,25
	15	1,10
560	-25	1,42
	0	1,42
	15	1,25

Tablo 5.6. DP800 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı pürüzlülük değişimi

GAF sıcaklığı (°C)	Çiğlenme noktası (°C)	Pürüzlülük (μm)
505	-25	3,80
	0	4,22
	15	3,98
525	-25	3,07
	0	3,37
	15	1,23
540	-25	2,55
	0	1,20
	15	1,20
560	-25	1,70
	0	1,46
	15	1,14

Farklı proses koşullarından elde edilen numuneler üzerinden gerçekleştirilen kaplama analizine ait sonuçlar Tablo 5.7 ile Tablo 5.9 aralığında verilmiştir.

DP450 çeliğinin galvanil kaplamasında ağırlıkça % Fe miktarı sadece düşük GAF sıcaklığı (505 °C) ve düşük (-25 °C) çiğlenme noktasında limit dışıdır (Tablo 5.7). DP600 çeliğinde ise GAF sıcaklığı 505 °C ve çiğlenme noktasının -25 °C ile 0 °C olduğu simülasyon numunelerinde % Fe miktarı limit dışındadır (Tablo 5.8). DP800 çeliğinin farklı proses koşullarında gerçekleşen simülasyon numunelerinin kaplama analiz sonuçları Tablo 5.9'da paylaşılmıştır. GAF: 505 °C / d_p: -25 °C, GAF: 525 °C / d_p: -25 °C, GAF: 540 °C / d_p :-25 °C, GAF: 505 °C / d_p: 0 °C, GAF: 525 °C / d_p: 0 °C ile GAF: 505 °C / d_p: +15 °C olan simülasyon numunelerindeki galvanil kaplamalarında ağırlıkça % Fe miktarı hedefin altında kalmıştır. Yukarıda yüzey SEM incelemelerinde de açıklandığı gibi düşük çiğlenme noktalarında yüzeyde oluşan seçici oksitler demir difüzyonunu zorlaştırmakta, düşük GAF sıcaklıklarında demir difüzyonu için yeterli itici güç sağlanamamaktadır. GAF sıcaklığına ilave olarak DP800 çeliğinde düşük çiğlenme noktasında GAF sıcaklığının 540 ˚C'ye kadar olan artışı da alaşımlama için yetersiz kalmıştır. Dolayısıyla demir miktarı ilgili numunelerde hedefin (ağırlıkça %8-12) oldukça altındadır. Elde edilen bulgular yüzey SEM incelemesindeki karakterizasyon sonuçları ile birbirini destekler niteliktedir. Yüzey SEM incelemelerinde, zeta

kristallerinin yer aldığı galvanil kaplamalardaki % Fe oranının limit dışı olduğu ve düşük geldiği gözlemlenmiştir.

Tablo 5.7. DP450 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı kaplama analizi sonuçları

GAF sıcaklığı (°C)	Çiğlenme noktası (°C)	Fe	Al
505	-25	3,98	0,33
	0	8,61	0,32
	15	9,65	0,30
525	-25	8,29	0,30
	0	8,29	0,27
	15	9,54	0,28
540	-25	9,53	0,30
	0	8,86	0,29
	15	10,12	0,32
560	-25	10,67	0,31
	0	9,59	0,29
	15	11,00	0,33

Tablo 5.8. DP600 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı kaplama analizi sonuçları

GAF sıcaklığı (°C)	Çiğlenme noktası (°C)	Fe	Al
505	-25	4,99	0,30
	0	5,73	0,29
	15	7,99	0,31
525	-25	8,80	0,32
	0	8,58	0,25
	15	8,12	0,27
540	-25	8,44	0,24
	0	9,27	0,26
	15	8,70	0,26
560	-25	9,14	0,23
	0	10,08	0,27
	15	8,68	0,28

Tablo 5.9. DP800 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı kaplama analizi sonuçları

GAF sıcaklığı (°C)	Çiğlenme noktası (°C)	Fe	Al
505	-25	3,25	0,30
	0	3,56	0,33
	15	3,91	0,30
525	-25	3,70	0,27
	0	4,55	0,33
	15	8,50	0,28
540	-25	6,80	0,30
	0	9,05	0,27
	15	9,25	0,28
560	-25	9,14	0,26
	0	10,33	0,20
	15	10,52	0,20

Galvanil ürünlerin kaplama özellikleri alaşım kaplamanın kompozisyonuna ve çelik mikroyapısına bağlı olduğundan bu fazların kaplamadaki miktarı oldukça önem taşımaktadır. Bu doğrultuda otomotivde şekillendirilme sırasında kaplama bütünlüğünün korunması için tozlaşma ve pullanmaya etki eden koşulların kontrol altında tutulması gerekmektedir. Tozlaşma kaplamadaki % Fe miktarı ile ilişkilendirilmekte olup ağırlıkça %8-12 aralığında olması istenmektedir (Hong, 2005; Garza ve Tyne, 2007; Chattopadhyay, 2009). Aslında tozlaşma olayı kaplama arayüzeyinde oluşan gama fazının kritik bir kalınlığın (1 μm) üzerine çıkmasıyla meydana gelmektedir. Bu nedenle, gama fazı kalınlığının ve buna paralel olarak kaplamadaki % Fe oranının artmasıyla kaplamanın tozlaşma direnci düşmektedir (Hong, 2005; Garza ve Tyne, 2007; Chattopadhyay, 2009). Tozlaşmaya ilave olarak pullanmayı elimine etmek için de kaplamadaki zeta fazının optimize edilmesi gerekmektedir. Galvanil kaplamada zeta fazı genellikle ağırlıkça %8'den daha az demir içerdiği durumlarda karşılaşılmaktadır. Kaplamada zeta fazının baskın olduğu durumlarda sürtünme direnci arttığı için şekillendirme sırasında kalıba yapışarak kaplamanın bütünlüğü bozulmakta ve kopmalar meydana gelmektedir. Bu doğrultuda otomotiv firmalarının talepleri de göz önünde bulundurularak kaplamanın zeta/delta oranının %10'dan düşük olması beklenmektedir. Deneysel çalışmada zeta/delta oranının hesaplanması için yapılan XRD analiz sonuçları

Tablo 5.10 ile Tablo 5.12 aralığında verilmiştir. DP450 çeliğinin SEM incelemelerinde sadece GAF sıcaklığının 505 °C ve çiğlenme noktasının -25 °C olduğu simülasyon numunesinde alaşımlama yetersiz olup yüzeyde zeta fazının yer aldığı tespit edilmiştir. Ancak XRD ölçümlerinde (Tablo 5.9) otomotiv firmalarının talep ettiği zeta/delta oranının 10 değerinden düşük olma koşulunu düşük GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktası -25 °C ile 0 °C olan numuneler karşılayamamaktadır. GAF sıcaklığı 505 °C/çiğlenme noktası 0 °C olan numunenin SEM mikrografları tekrar incelendiğinde kaplamada zeta fazının yer almadığı ve delta fazının hâkim olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda zeta/delta oranının aslında 15 değerinden düşük olduğu durumda şekillendirmede pullanma açısından problem yaratmayacağı ve otomotiv firmalarının emniyetli ilerlemek açısından düşük oranlarda çalışmak istediği düşünülmektedir.

Tablo 5.10. DP450 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı zeta/delta oranı

GAF/Çiğlenme noktası (°C)	Zeta/Delta (%)
505 / -25	28,25
505 / 0	12,06
505 / +15	6,90
525 / -25	8,50
525 / 0	6,72
525 / +15	7,75
540 / -25	7,90
540 / 0	7,50
540 / +15	8,15
560 / -25	8,50
560 / 0	9,05
560 / +15	8,13

DP600 çeliğinin simülasyon numunelerine ait SEM mikrograflarında sadece düşük GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktası -25 °C ile 0 °C olan numunelerin kaplamasında zeta fazı yer almaktadır. Bu durum XRD analiz sonuçlarına da yansımış olup sonuçlar birbirini desteklemektedir (Tablo 5.10). DP800 çeliğin düşük çiğlenme noktası ve bütün GAF sıcaklıklarına ait XRD analiz sonuçları Tablo 5. 11'de sunulmuştur. GAF:505 °C / d_p:-25°C, GAF:525 °C / dp:-25 °C, GAF:540 °C / dp:-25 °C, GAF:505 °C / dp:0 °C,GAF:525 °C / dp:0 °C ile GAF:505 °C / dp:+15 °C olan DP800 galvanil kaplamalarda ağırlıkça % Fe miktarı hedefin altında ve yüzey SEM incelemelerinde alaşımlamanın yetersiz olduğu,

kaplama yüzeyinde zeta kristallerinin baskın olduğu gözlemlenmiştir. Bahsi geçen numunelerin zeta/delta oranları da limit dışı olup SEM incelemeleri ve kaplama analizleri ile uyumludur.

Tablo 5.11. DP600 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı zeta/delta oranı

GAF/Çiğlenme noktası (°C)	Zeta/Delta (%)
505 / -25	32,45
505 / 0	20,10
505 / +15	9,60
525 / -25	10,72
525 / 0	5,98
525 / +15	7,13
540 / -25	9,95
540 / 0	5,74
540 / +15	6,95
560 / -25	8,57
560 / 0	9,93
560 / +15	8,32

Tablo 5.12. DP800 çeliğinin farklı GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına bağlı zeta/delta oranı

GAF/Çiğlenme noktası (°C)	Zeta/Delta (%)
505 / -25	34,20
505 / 0	30,05
505 / +15	28,72
525 / -25	30,00
525 / 0	27,67
525 / +15	12,23
540 / -25	25,60
540 / 0	9,70
540 / +15	7,80
560 / -25	15,95
560 / 0	9,80
560 / +15	9,50

5.3.2. Kesit Kaplama Karakterizasyonu

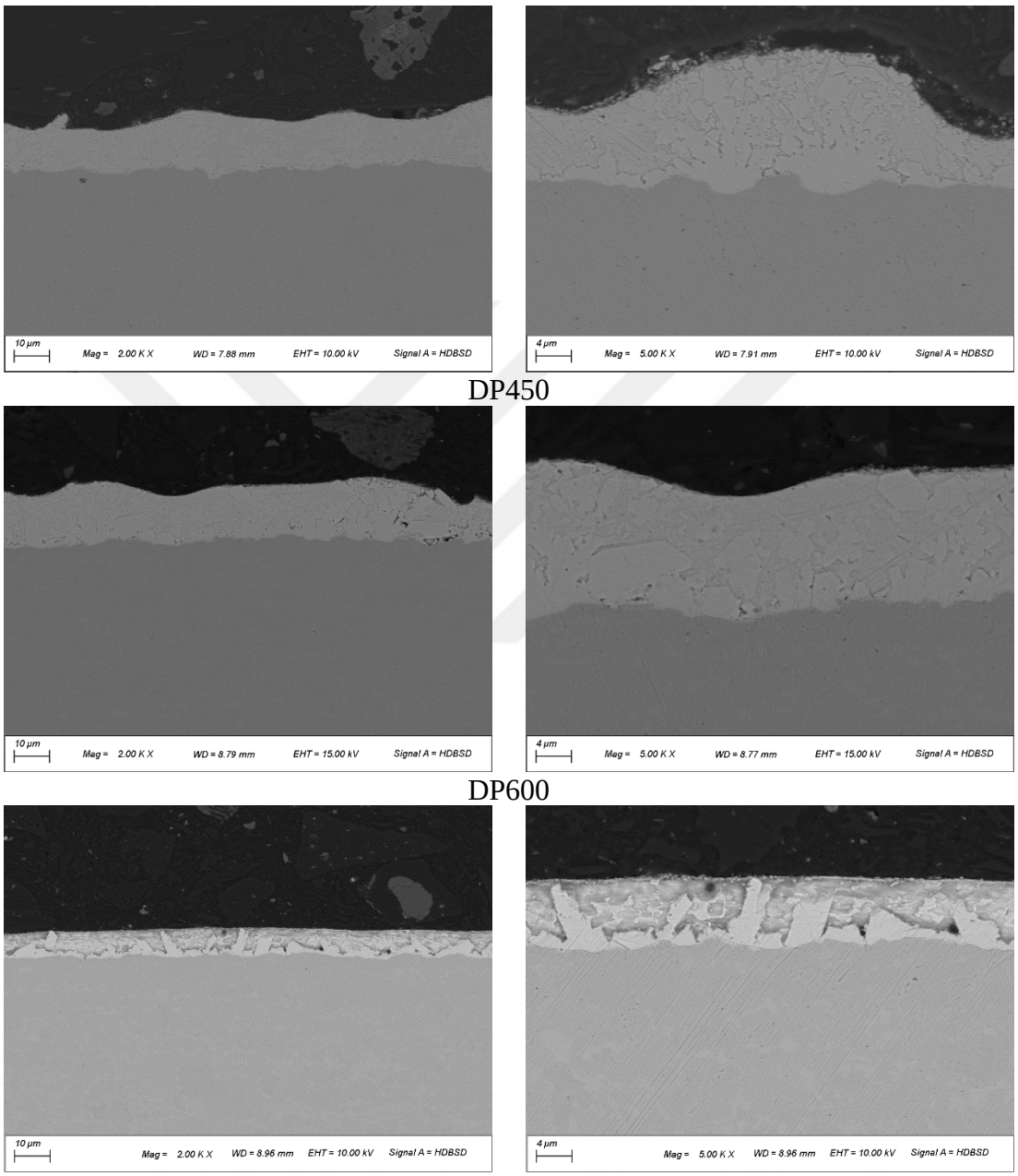
Altlık malzemenin, çiğlenme noktası ve GAF sıcaklığının bir fonksiyonu olarak simülasyon numunelerinin kesit incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon bulguları Şekil 5.25 ile Şekil 5.36 aralığında sunulmuştur.

Kaplama kesitindeki zeta intermetaliğinin görünümü, Şekil 5.25'te paylaşılan düşük GAF sıcaklığı (505 ˚C) ve düşük çiğlenme noktasına (-25 ˚C) ait simülasyon numunelerinin kesit SEM incelemesi ile uyumludur. Üç altlık malzemede de alaşımlamanın yetersiz olduğu ve kaplamada zeta ile eta fazlarının yer aldığı gözlemlenmiştir. Özellikle DP800 çeliğinde diğerlerine kıyasla alaşımlamanın daha yavaş olduğu ve kaplama yüzeyine doğru zeta intermetaliklerinin göreceli olarak daha az ilerlediği belirlenmiştir. Yüzey SEM incelemelerinde gözlemlenen zeta kristalleri kesit SEM incelemelerinde de yer almaktadır. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi galvanil kaplamada alaşımlama zeta fazının oluşumu ile başlamaktadır. Buradaki simülasyon numunelerine ait kesit SEM mikrograflarında zeta fazının oluştuğu daha çok çelik ile kaplama arayüzeyine yakın bölgelerde yoğun olduğu yani demir difüzyonun başladığı ancak yeterli olmadığı belirlenmiştir.

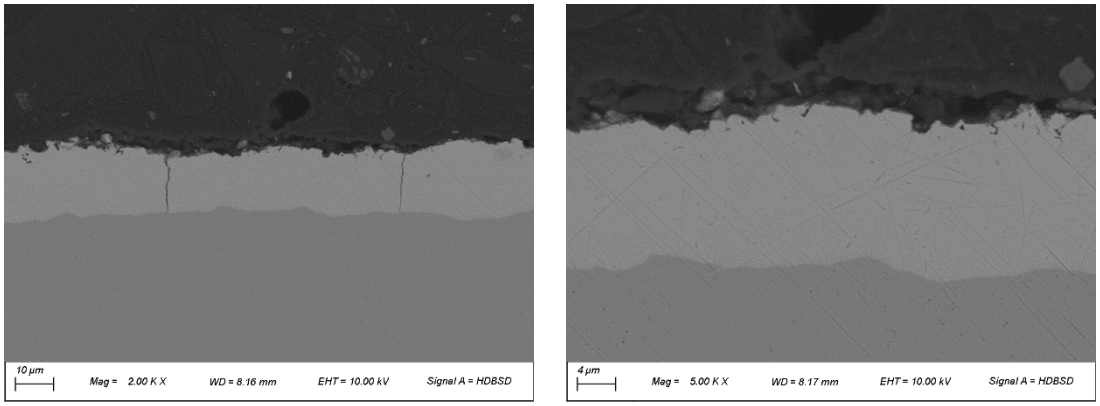
Şekil 5.26'da düşük GAF sıcaklığı (505 ˚C) ve çiğlenme noktası 0 °C olan simülasyon numunelerinin kesit SEM mikrografları sunulmuştur. DP450 çeliğinde tipik galvanil kaplama kesit görümü yer almaktadır. Artan çiğlenme noktası, hedeflenen galvanil kaplama yapısının elde edilmesinde DP450 çeliği için yeterli olmuştur. DP600 ve DP800 çeliğinde ise delta fazının yüzeye doğru zeta fazını ilerlettiği ancak alaşımlamanın tamamlanmadığı gözlemlenmiştir. Her iki altlık malzemeye ait galvanil kaplamada yeterli demir difüzyonu bulunmamaktadır.

Düşük GAF sıcaklığı (505 ˚C) ve yüksek çiğlenme noktasına (+ 15 ˚C) ait simülasyon numunelerinin kesit SEM incelemelerine ait sonuçlar Şekil 5.27'de yer almaktadır. DP450 ve DP600 çeliklerinin galvanil kaplamasının hedeflenen GA kaplaması olduğu tespit edilmiştir. Her iki kaplamada da gama ve zeta fazı bulunmamaktadır. Kaplamanın kesit boyunca delta fazından oluştuğu gözlemlenmiştir. DP800 çeliğinde ise düşük GAF sıcaklığında artan çiğlenme noktası ile birlikte faz oluşumunda anlamlı bir değişiklik gözlemlenmemiştir. DP800 çeliğinin galvanil kaplama kalınlığında heterojenlik ve GAF:

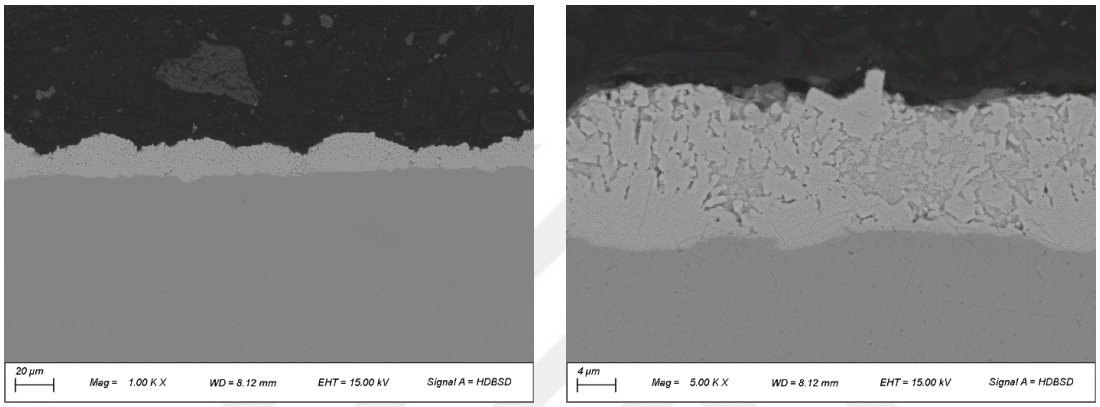
505 °C / d_p: 0 °C simülasyon numunesindeki gibi yetersiz ve düzensiz alaşımlamanın devam ettiği belirlenmiştir. Altlık malzeme olarak DP800 kullanılması durumunda; düşük GAF sıcaklığında uygulanan üç çiğlenme noktasında da hedeflenen galvanil kaplama yapısının elde edilemediği tespit edilmiştir.



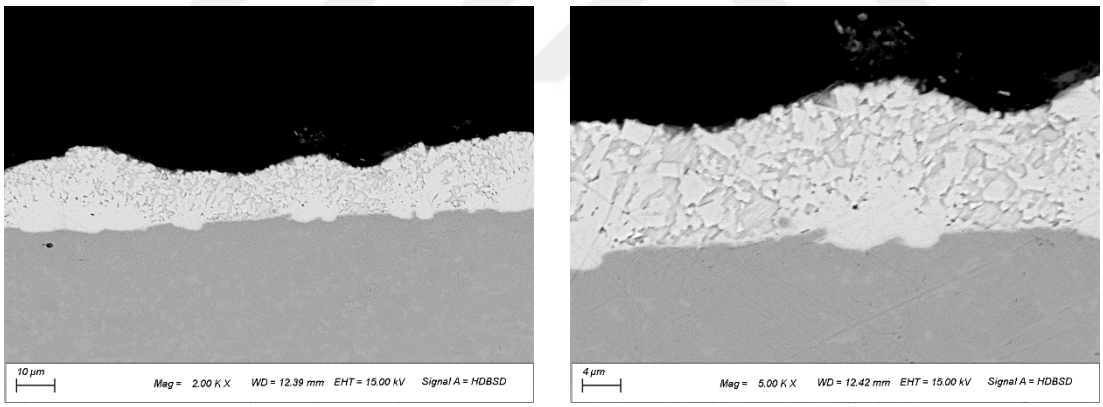
Şekil 5.25. dp: -25 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları



DP450



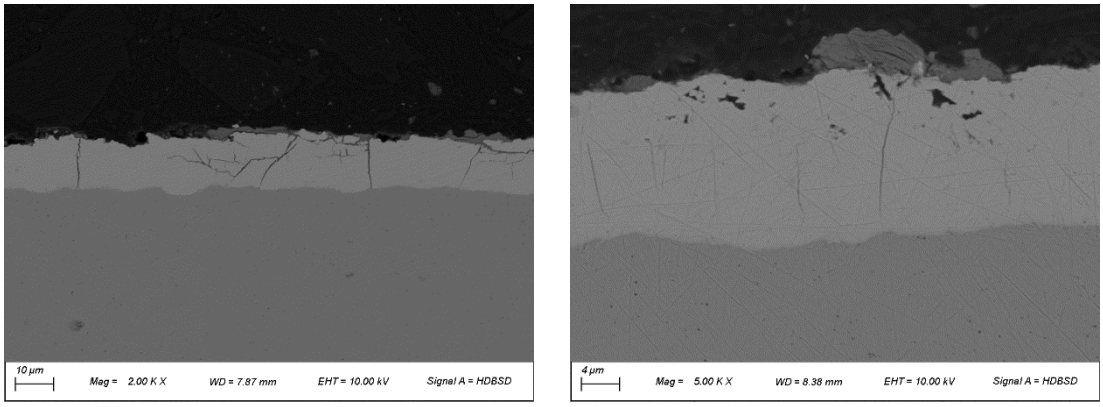
DP600



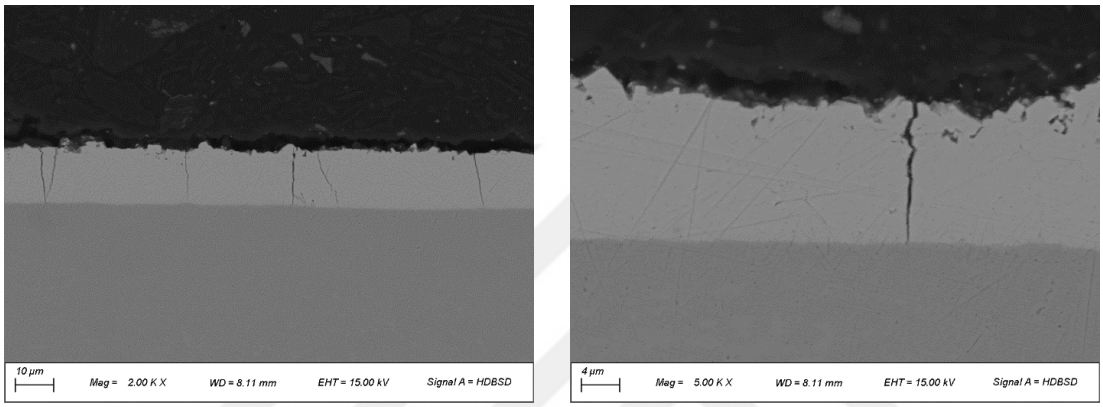
DP800

Şekil 5.26. dp: 0 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

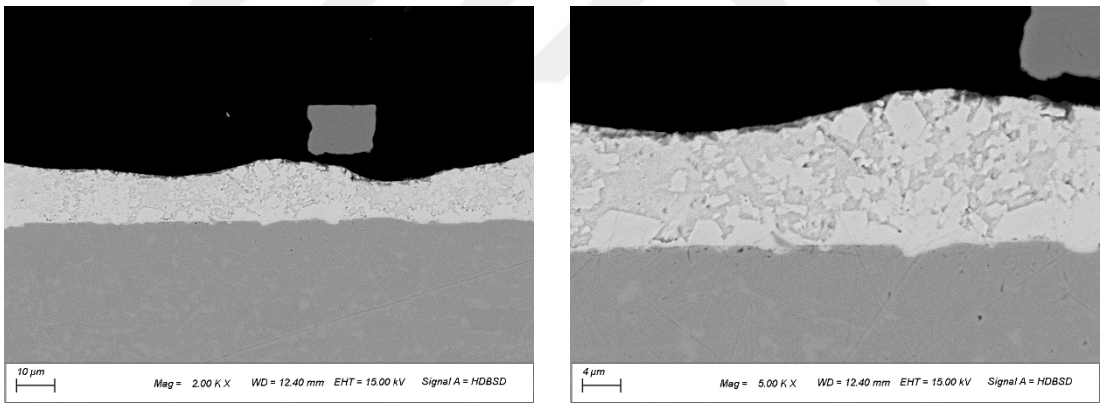
Düşük GAF sıcaklığı ve 3 farklı çiğlenme noktasındaki simülasyon numunelerinin galvanil kaplamasına ait Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilen kesit SEM incelemeleri ile Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de verilen yüzey SEM incelemelerindeki karakterizasyon sonuçları birbirini desteklemektedir.



DP450



DP600

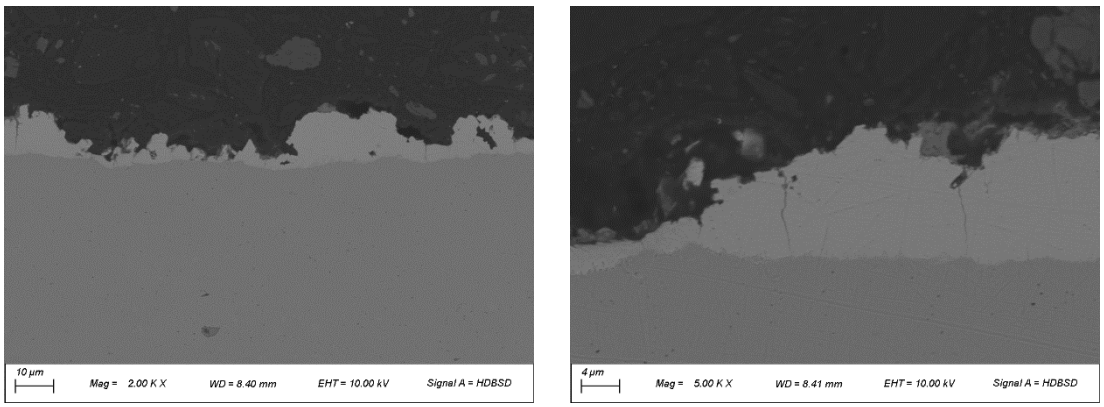


DP800

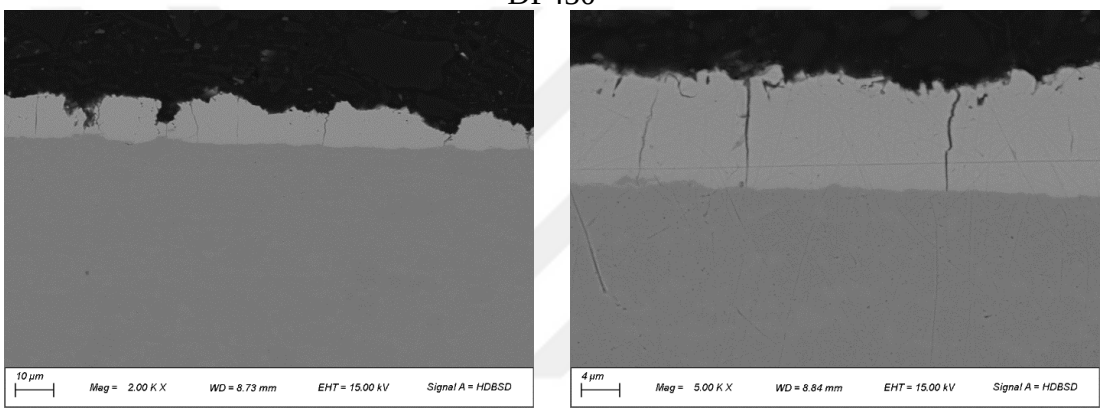
Şekil 5.27. dp: +15 °C ve GAF: 505 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

Düşük çiğlenme noktasında artan GAF sıcaklığına (525 °C) bağlı olarak kesit SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.28). DP450 ve DP600 çeliklerinde yüzey SEM mikrograflarında gözlemlenen topografik görünüm kesitte homojen olmayan kaplama kalınlığı olarak yansımıştır. Kaplama kalınlığındaki dalgalanmaya ilave olarak her iki çeliğin galvanil kaplaması alaşımlama açısından yeterlidir. Ancak DP800 çeliğinin galvanil kaplama kesitinde yüzeyde zeta fazlarının olduğu ve demir difüzyonunun

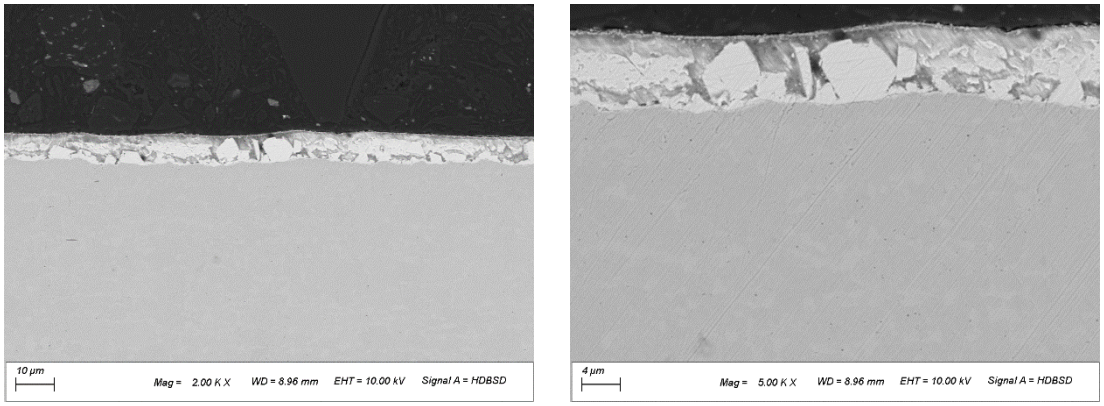
düzensiz olması kaynaklı heterojen bir kaplama kalınlığına sahip olunduğu tespit edilmiştir. Bu durum yüzey SEM mikrograflarında da gözlemlenmiştir.



DP450



DP600

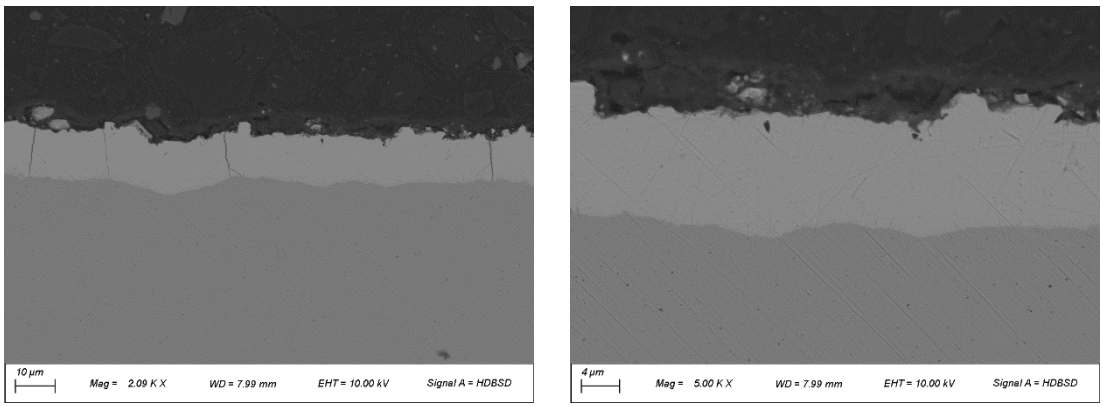


DP800

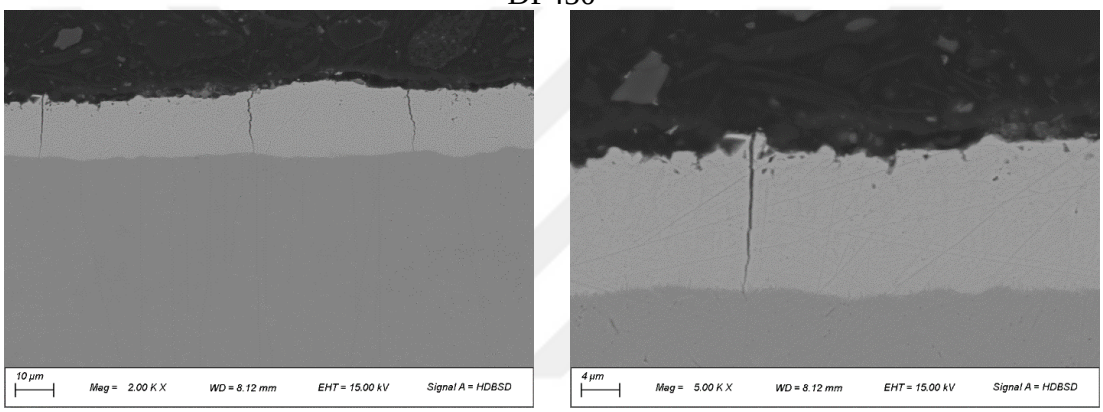
Şekil 5.28. dp: -25 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

GAF sıcaklığı 525 °C ve çiğlenme noktası 0 °C olan simülasyon numunelerinin kesit karakterizasyonuna ait sonuçlar Şekil 5.29'da verilmiştir. DP450 ve DP600 çeliklerinde düşük çiğlenme noktasında görülen topografik yapının (Şekil 5.28) çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte ortadan kaybolduğu belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının

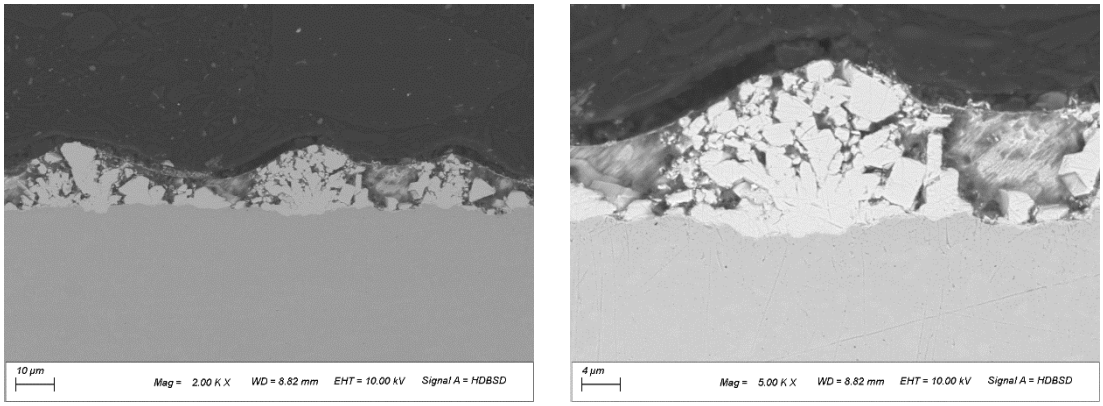
homojen dağılım sergilediği ve tipik galvanil kaplama yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir.



DP450



DP600

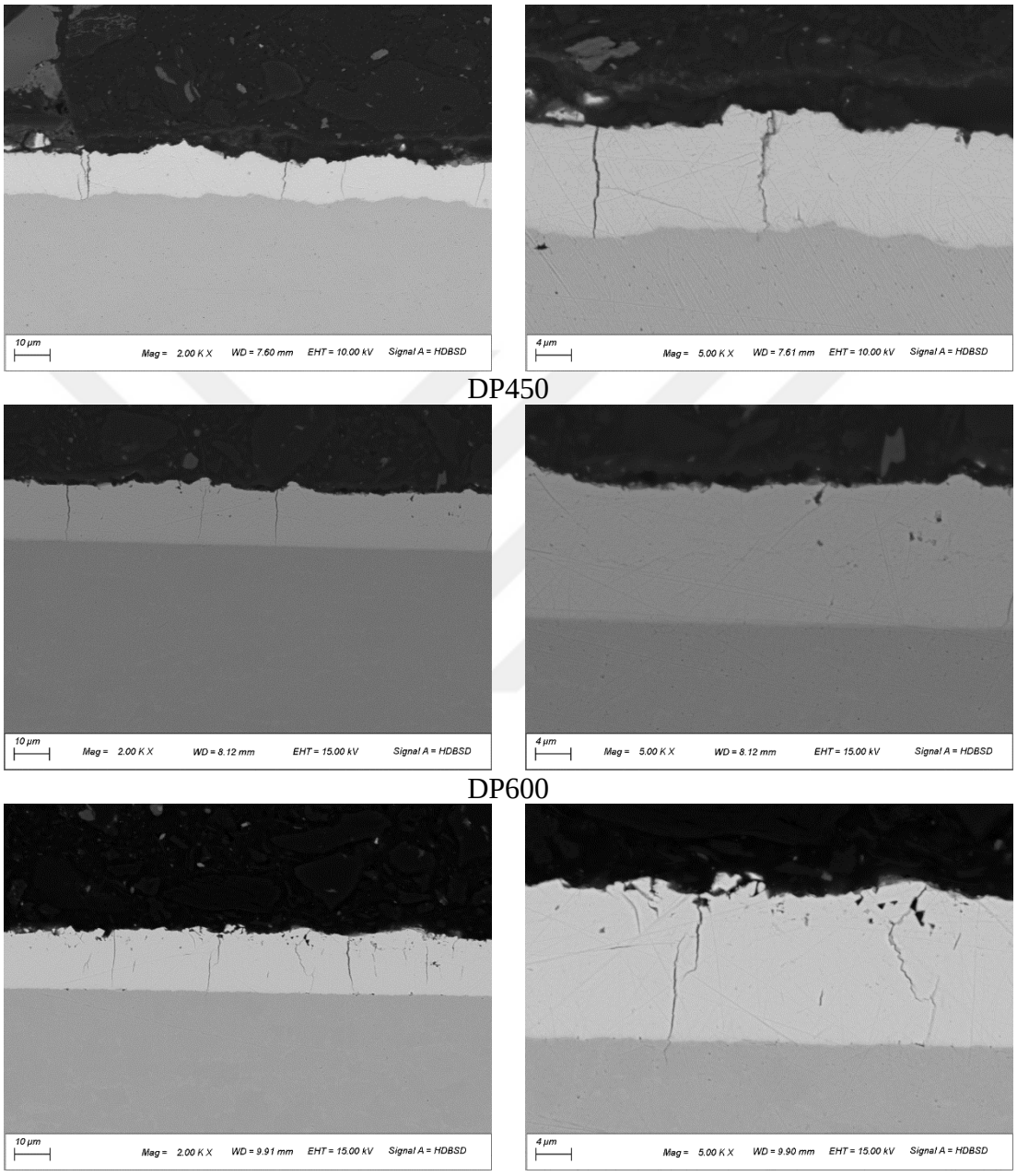


DP800

Şekil 5.29. dp: 0 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

GAF sıcaklığı 525 °C ve yüksek çiğlenme noktasında üretimleri yapılan simülasyon numunelerinin kesit SEM incelemeleri Şekil 5.30'da verilmiştir. Şekil 5.29 ve Şekil 5.30 birlikte DP450 ve DP600 çeliği açısından değerlendirildiğinde aynı GAF sıcaklığında çiğlenme noktasının 0 °C veya +15 °C olmasının demir difüzyonuna anlamlı bir etkisinin olmadığı her iki koşulda da hedeflenen demir difüzyonu ve alaşımlamanın elde edildiği

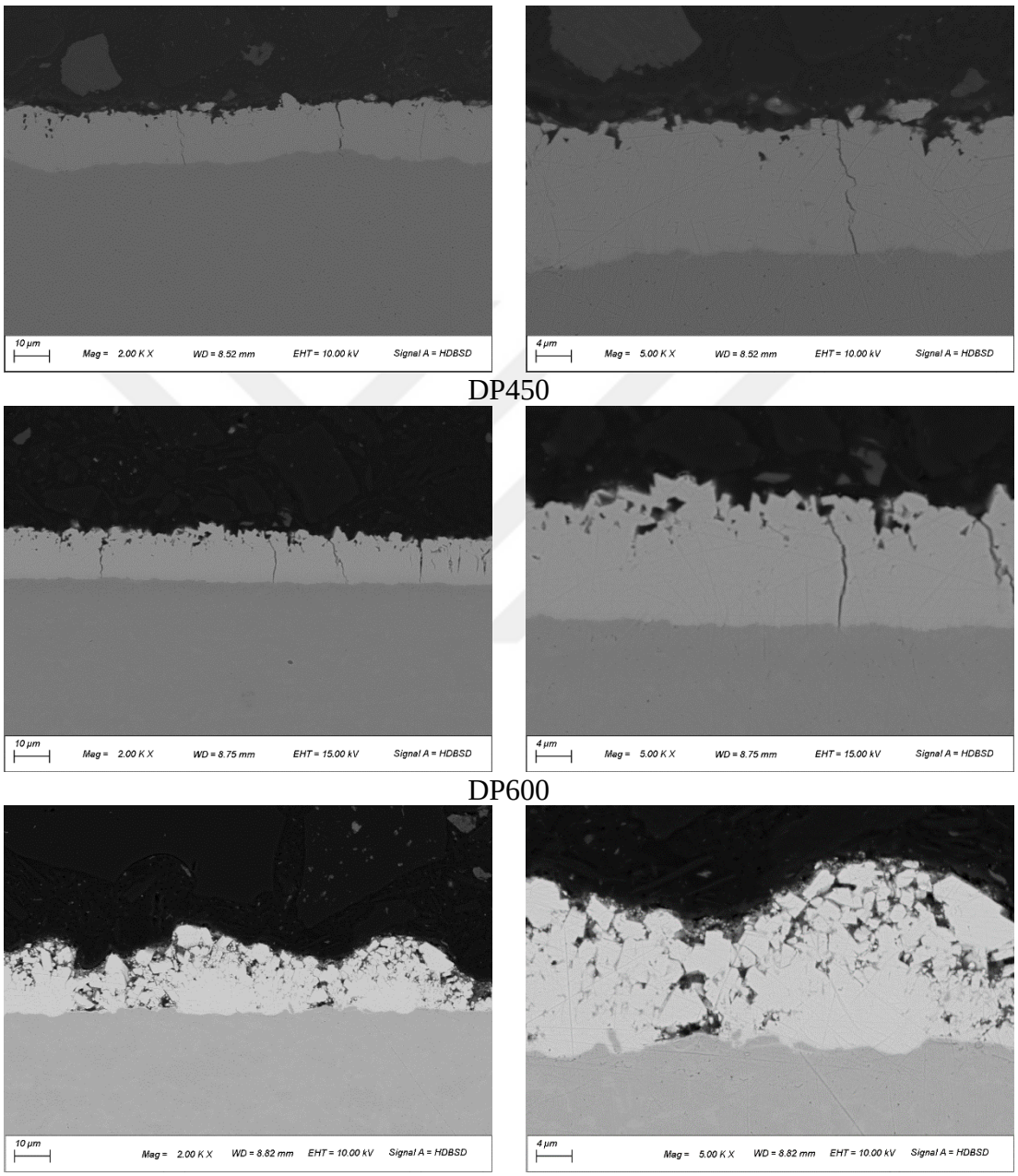
tespit edilmiştir. DP800 çeliğinde ise bahsi geçen GAF sıcaklığında sadece yüksek çiğlenme noktasında demir difüzyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve kaplamada delta fazının yer aldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.30. dp: +15 °C ve GAF: 525 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

Şekil 5.31'de düşük çiğlenme noktası ve GAF sıcaklığının 540 °C olduğu simülasyon çalışmasına ait kesit SEM incelemeleri yer almaktadır. GAF sıcaklığı arttıkça kaplamaya doğru demir difüzyonunun artması beklenmektedir. Demir difüzyonun fazla olması durumunda ise aşırı alaşımlama kaynaklı kalın gama fazı oluşmaktadır. Ancak bahsi

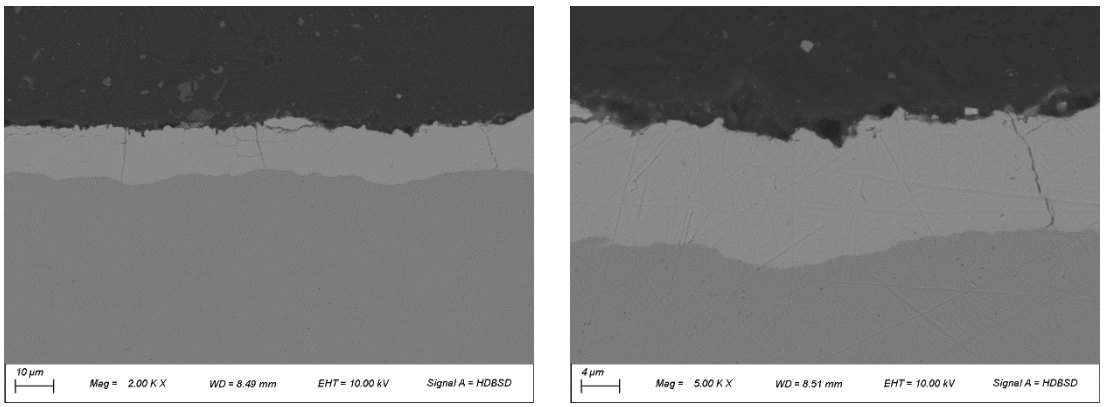
geçen sıcaklıkta üç çeliğin galvanil kaplamasında da gama fazı oluşmamıştır. Ayrıca DP800 çeliğinde kesit boyunca demir difüzyonunun sağlandığı ama düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı DP450 ve DP600 çeliklerindeki gibi homojen kaplama kalınlığı bulunmamaktadır.



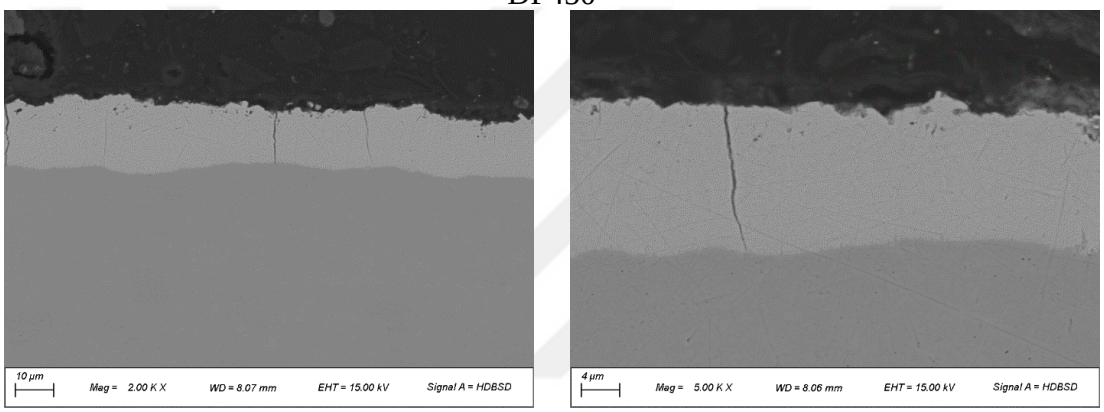
Şekil 5.31. dp: -25 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

Şekil 5.31 ve Şekil 5.32 kıyaslandığında GAF sıcaklığının 540 °C olduğu simülasyon numunelerinde çiğlenme noktasının belirgin bir fonksiyonu bulunmamaktadır. DP450,

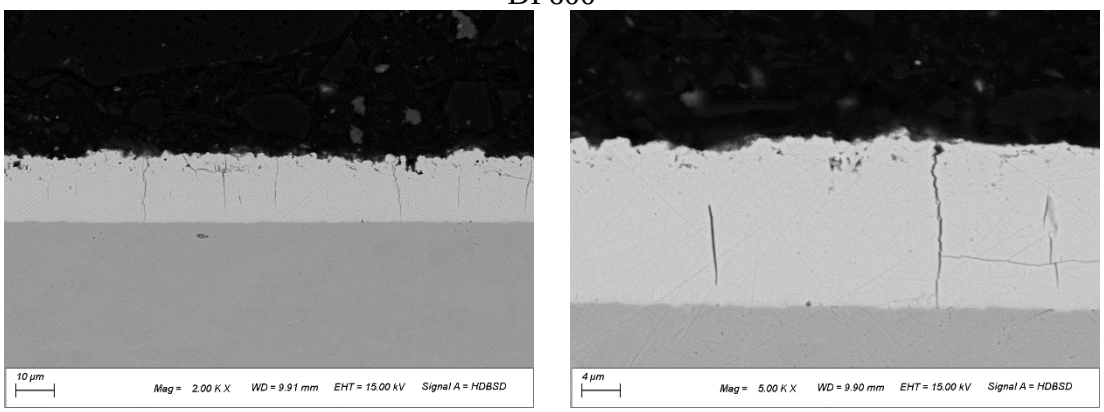
DP600 ve DP800 çeliklerinde optimum galvanil kaplama yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.



DP450



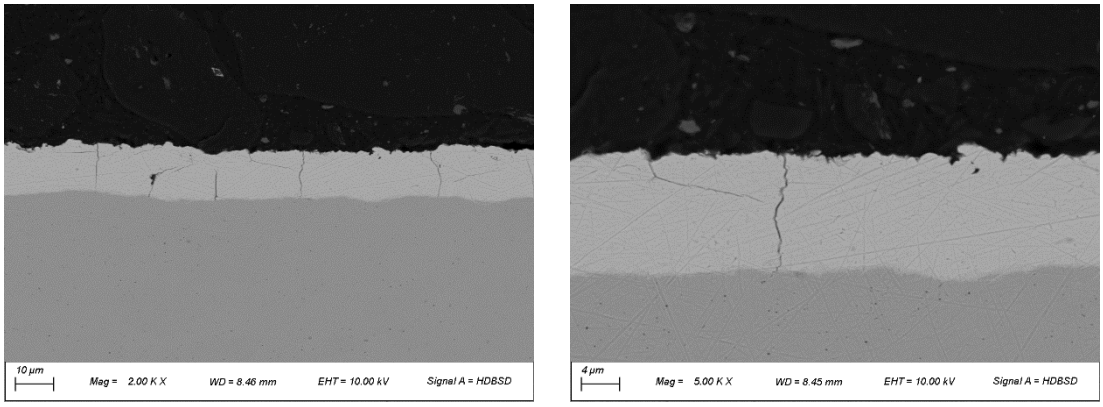
DP600



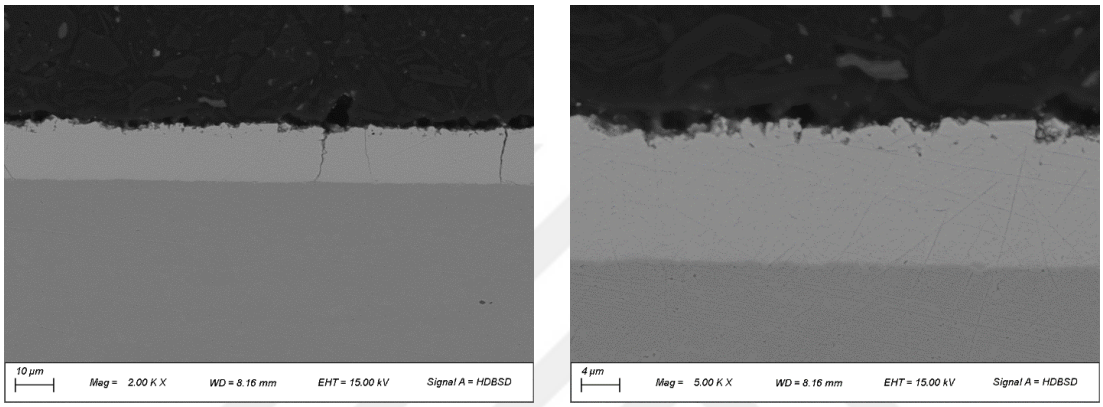
DP800

Şekil 5.32. dp: 0 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

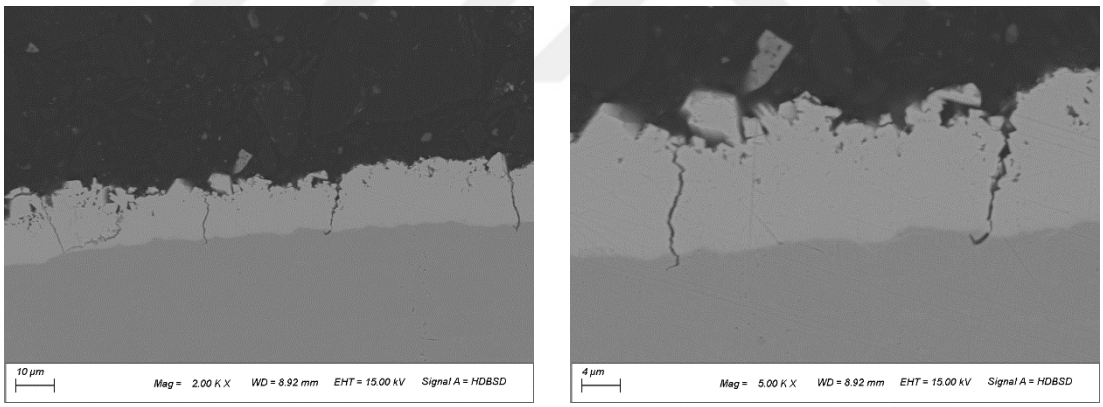
Şekil 5.33'te yüksek çiğlenme noktası ve GAF sıcaklığının 540 °C olduğu simülasyon numunelerinin kesit SEM incelemeleri verilmiştir. GAF sıcaklığının 540 °C olduğu koşulda çiğlenme noktasında 0 °C ve sonrasındaki artış galvanil kaplama yapısında değişikliğe neden olmamıştır. Her üç çelikte de hedeflenen tipik galvanil kaplama yapısının elde edildiği belirlenmiştir.



DP450



DP600

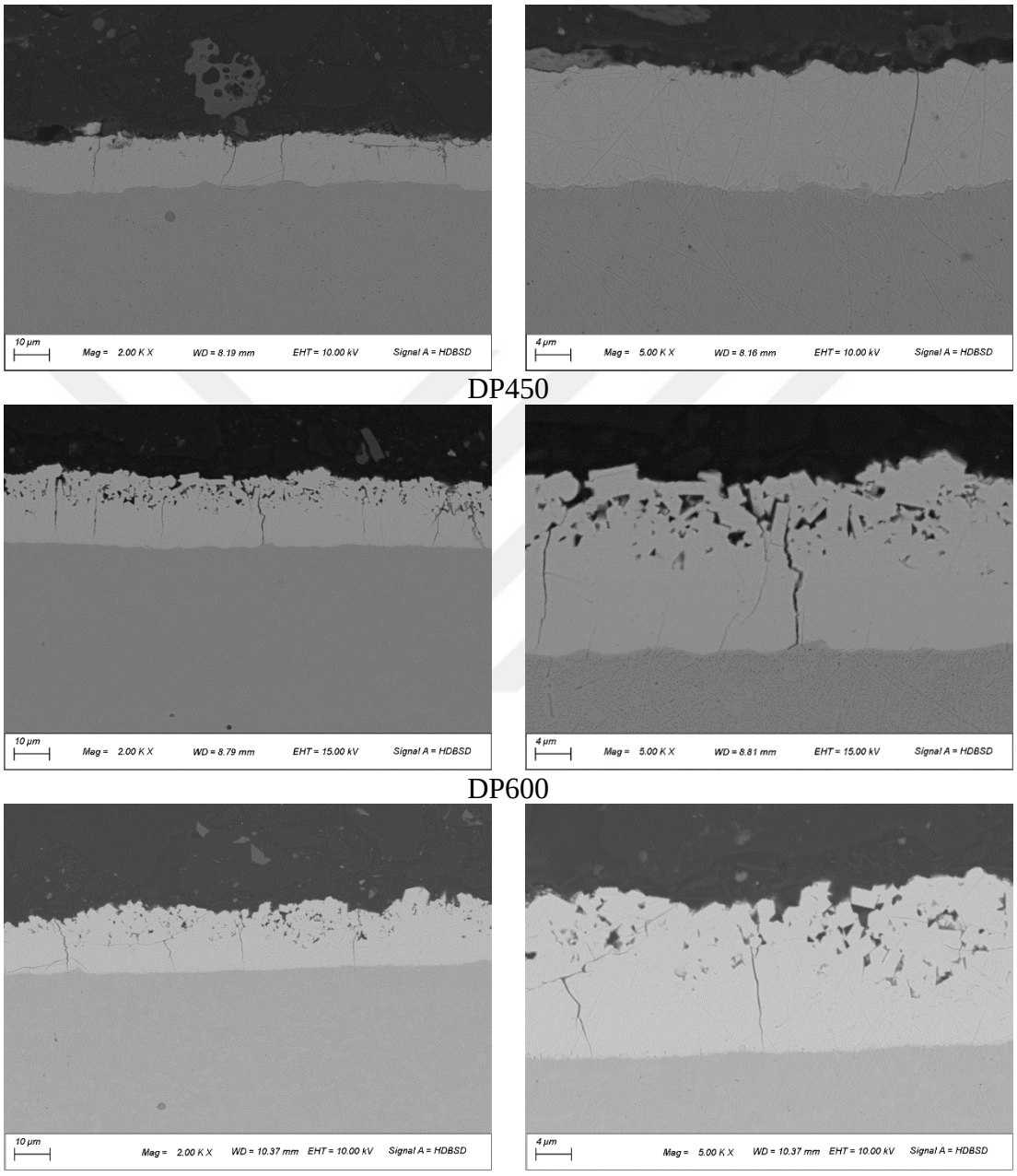


DP800

Şekil 5.33. dp: +15 °C ve GAF: 540 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

Yüksek GAF sıcaklığı ve düşük çiğlenme noktasındaki simülasyon numunelerinin galvanil kaplamaya ait karakterizasyon sonuçları Şekil 5.34'te paylaşılmıştır. DP450 çeliğinde kaplama ve çelik arayüzeyinde gama fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. DP600 çeliğinde ise yüksek GAF sıcaklığına rağmen gama fazının oluşmadığı belirlenmiştir. Bu durum kaplama içerisine artan sıcaklığa rağmen demir difüzyonunun sınırlı olduğunu göstermektedir. DP800 çeliğinin yüzey karakterizasyonunda düzensiz demir difüzyonu kaynaklı farklı demir içeriğine sahip delta fazlarının olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.22).

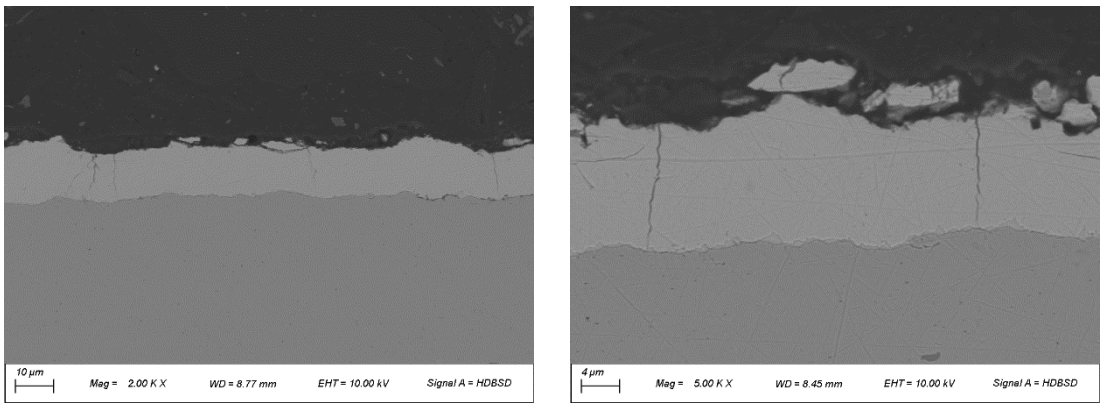
Düzensiz demir difüzyonu ve farklı morfoloji ile boyuta sahip delta fazı kaynaklı DP800 çeliğinin galvanil kaplamasında kesit yüzeyinde topografik görünüm bulunmaktadır. Bahsi geçen görünüm DP600 çeliğinde de yer almaktadır.



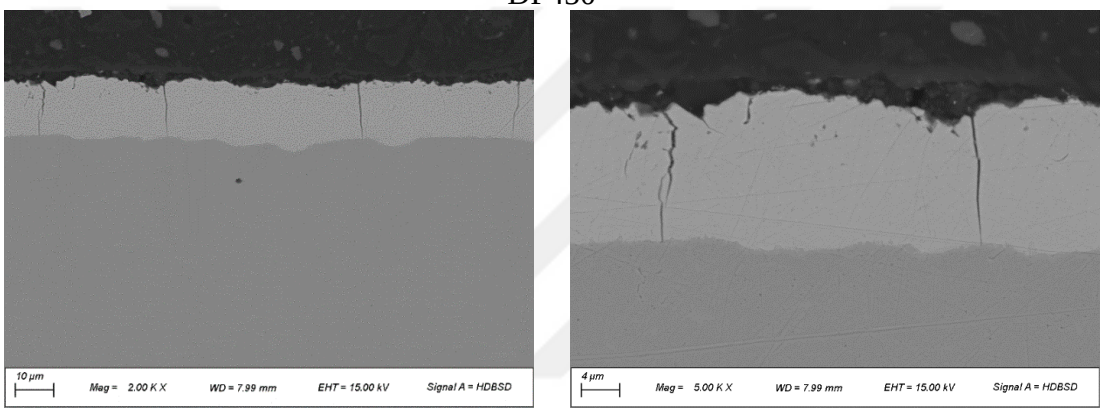
Şekil 5.34. dp: -25 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

Yüksek GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasının 0 °C olduğu simülasyon numunelerinin kesit SEM incelemeleri Şekil 5.35'te verilmiştir. DP450 çeliğinde aynı GAF sıcaklığında ve düşük çiğlenme noktasında var olan gama fazı bu simülasyon numunesinde de

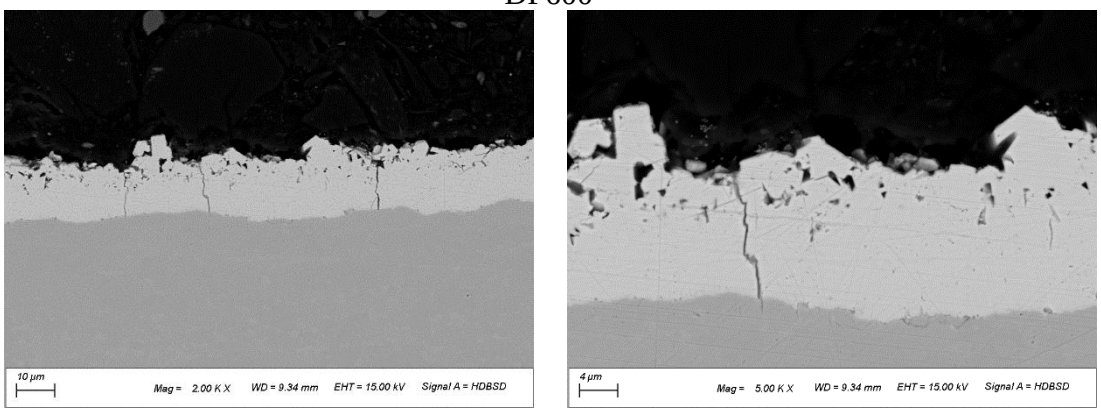
bulunmaktadır. Ancak DP600 ve DP800 çeliğinde gama fazı oluşumu yer almamaktadır. Bu durum demir difüzyonunu sınırlayan etmenlerin olduğunu göstermektedir.



DP450



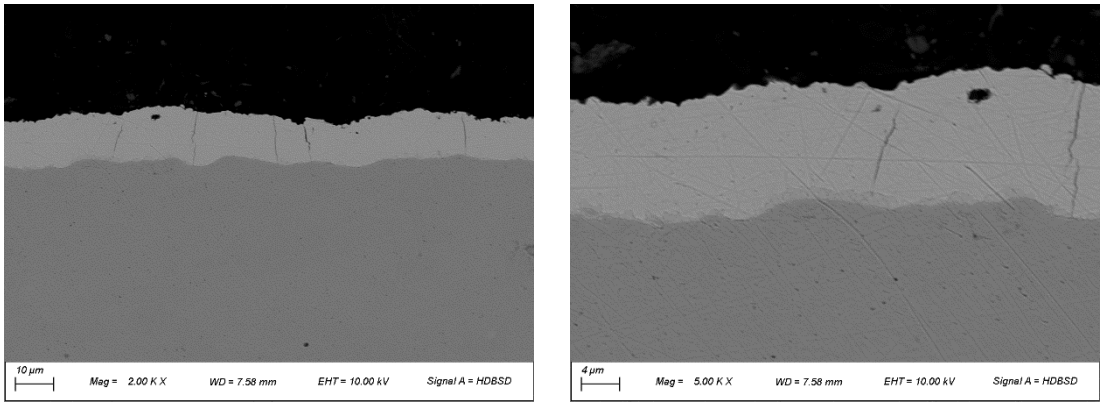
DP600



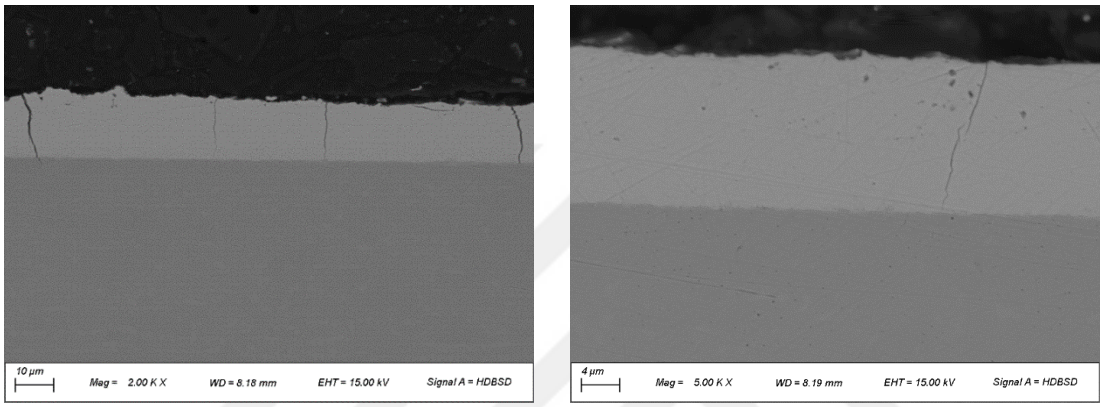
DP800

Şekil 5.35. dp: 0 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

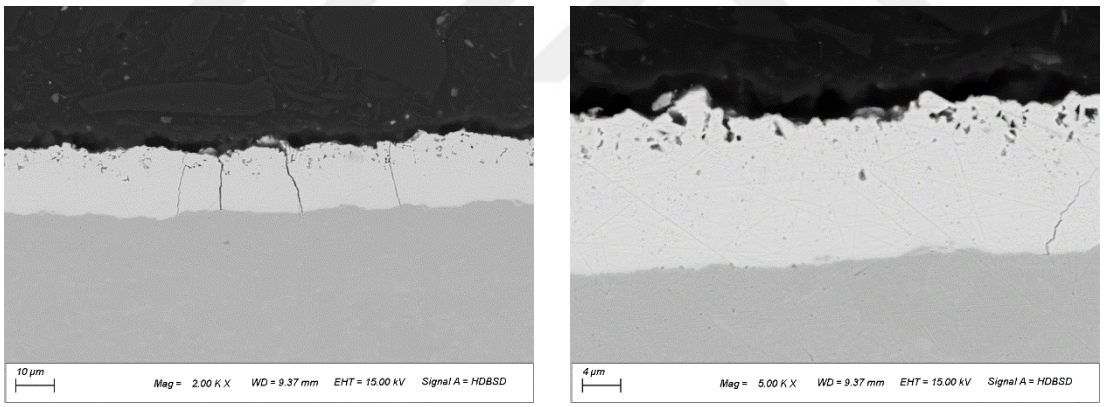
Yüksek GAF sıcaklığı ve yüksek çiğlenme noktasında gerçekleşen simülasyon numunelerinin kesit kaplama karakterizasyon sonuçları Şekil 5.36'da sunulmuştur. DP450 çeliğinde gama fazı kalınlığının artan çiğlenme noktası ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. DP600 ve DP800 çeliğinde ise yüksek GAF sıcaklığında çiğlenme noktasına bağlı kesitte belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir.



DP450



DP600



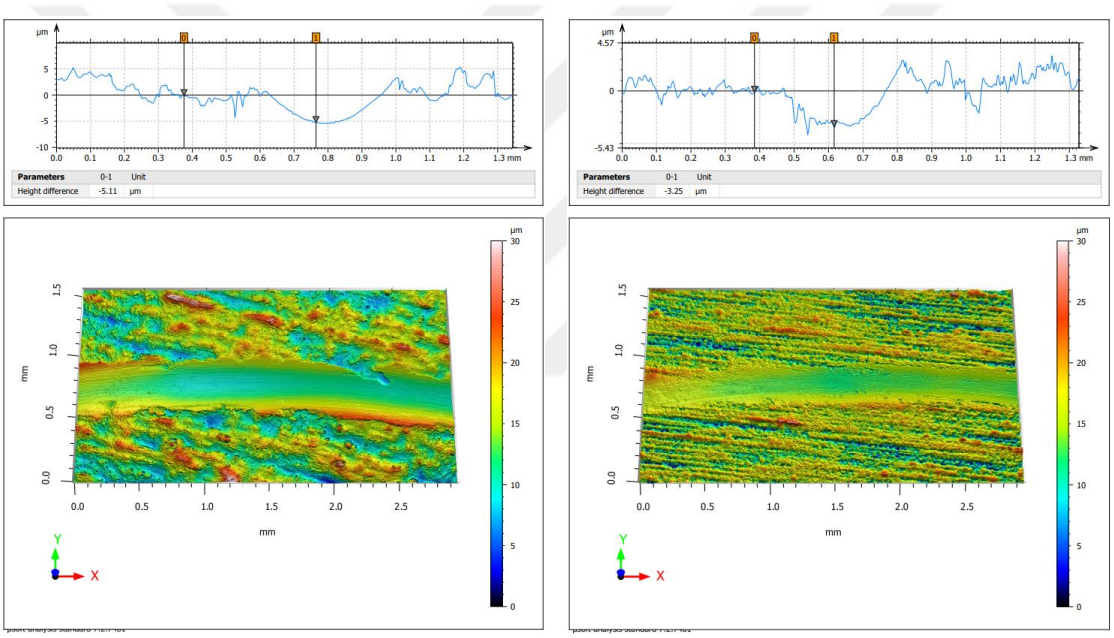
DP800

Şekil 5.36. dp: +15 °C ve GAF: 560 °C/10 sn galvanil kaplama kesit SEM mikrografları

5.3.3. Kaplama Mekanik Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmalarında farklı faz yapısına, faz miktarına ve morfolojisine sahip galvanil kaplamalar üzerinden mekanik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda altlık malzemesi DP450 olan simülasyon numuneleri üzerinden sürtünme ve tozlaşma testleri yapılmıştır. Sürtünme testi sonrası kaplama yüzeyleri profilometre ile incelenmiştir. Düşük çiğlenme noktasında farklı GAF sıcaklıklarında simülasyonları yapılan galvanil kaplama numunelerinin sürtünme testi sonrası profilometre incelemeleri

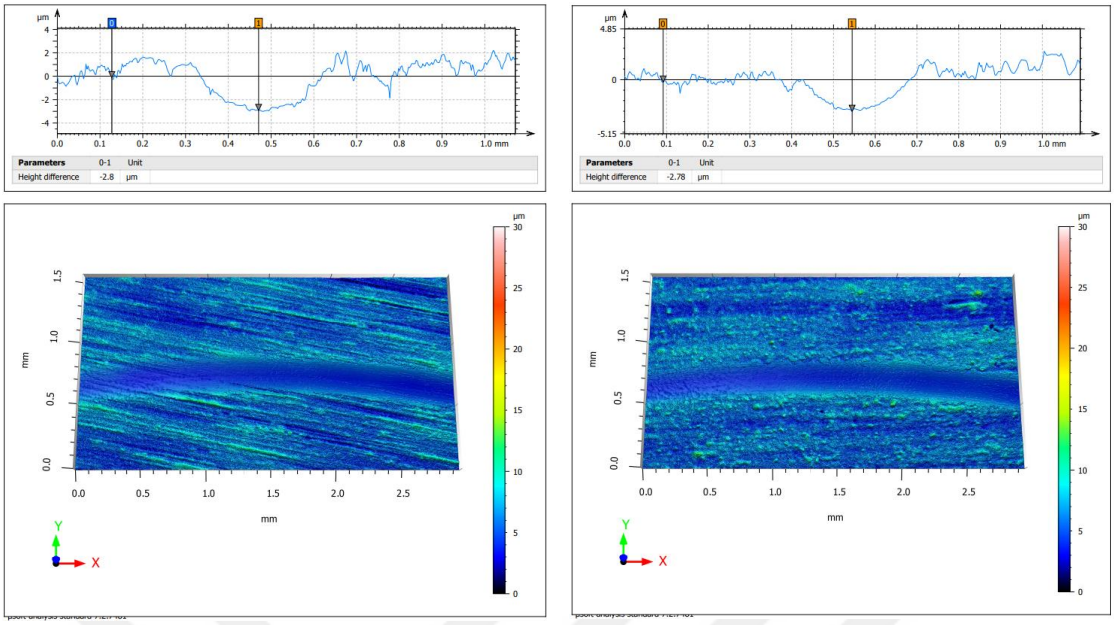
Şekil 5.37'de verilmiştir. Düşük GAF sıcaklığına ait numunede sürtünme bölgesindeki derinliğin, daha yüksek GAF sıcaklığı (525 °C) olan numuneye kıyasla daha derin olduğu gözlemlenmiştir. GAF sıcaklığındaki 20 °C'lik artış ile sürtünme bölgesindeki derinlik yaklaşık 5.11 µm değerinden 3.25 µm değerine azalmıştır. Aşınma derinliğine ilave olarak aşınma bölgesinin de göreceli geniş olduğu belirlenmiştir. Bu durum düşük çiğlenme noktası ve düşük GAF sıcaklığında üretilen kaplamada alaşımlamanın yetersiz olması ve diğer kaplamalara kıyasla zeta ve eta fazlarını içermesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.13 ve Şekil 5.25). İlgili fazlar diğer fazlara (delta ve gama) kıyasla göreceli olarak daha düşük sertliğe sahiptir. Bundan dolayı alaşımlamanın yetersiz olduğu kaplamanın sürtünme testindeki aşınması daha belirgindir.



GAF:505 °C GAF:525 °C

Şekil 5.37. Düşük çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası profilometre analizleri

Yüksek çiğlenme noktasında farklı GAF sıcaklıklarında simülasyonları yapılan galvanil kaplama numunelerinin sürtünme testi sonrası profilometre incelemeleri Şekil 5.38'de paylaşılmıştır. GAF sıcaklığı 525 °C ve 560 °C olan numunelerin sürtünme testi sonrası aşınma derinliklerinin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey SEM incelemelerinde bahsi geçen kaplamaların başlıca delta fazına ve benzer görünüme sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.18 ve Şekil 5.24). Bu durum sürtünme davranışına yansımıştır.

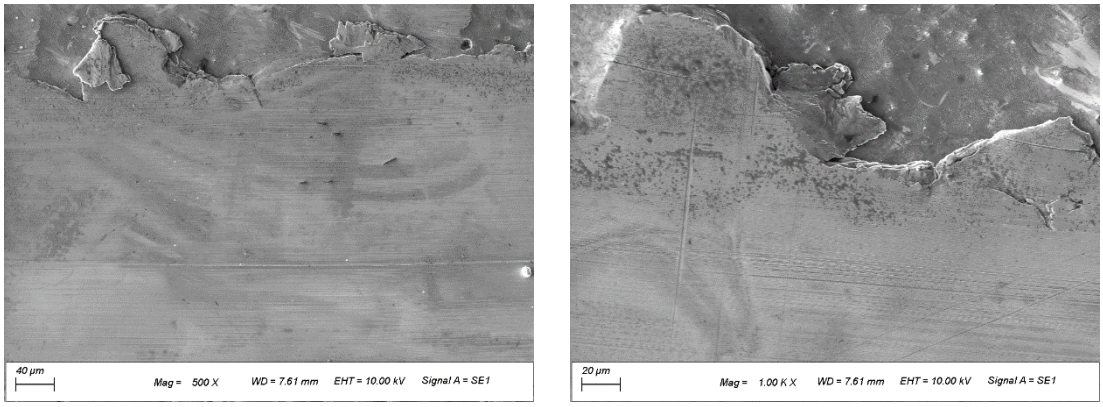


GAF:525 °C GAF:560 °C

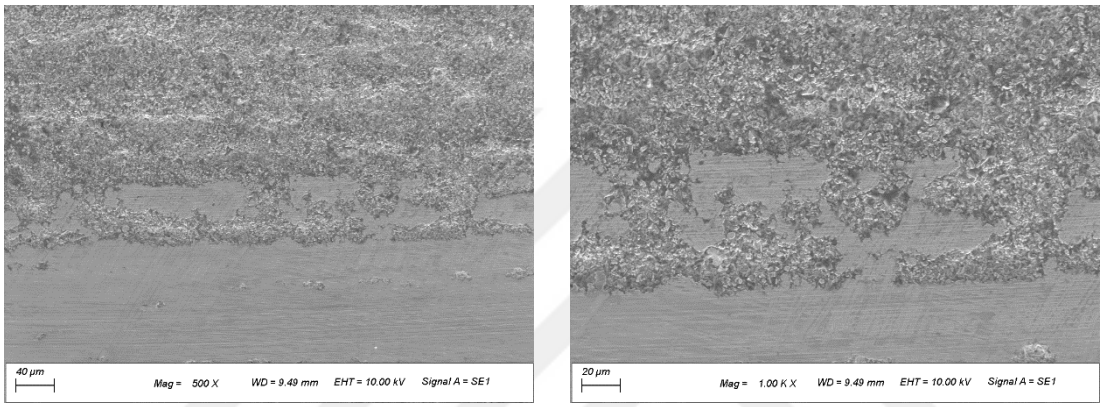
Şekil 5.38. Yüksek çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası profilometre analizleri

Aynı GAF sıcaklığında (525 °C) farklı çiğlenme noktasında (-25 °C ve +15 °C) simülasyonu gerçekleştirilen galvanil kaplamaların sürtünme davranışında da belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir. Düşük çiğlenme noktası ve GAF sıcaklığı 525 °C olan kaplamanın delta fazından oluştuğu ama kaplamada topografik bir görünümün olduğu belirlenmişti (Şekil 5.16). Çiğlenme noktasının -25 °C'den +15 °C'ye yükselmesi ile birlikte topografik görünümün ortadan kalktığı SEM incelemelerinde tespit edilmiştir (Şekil 5.18). Topografik görünümün kaplamanın aşınma derinliğini etkilemediği gözlemlenmiştir.

Şekil 5.39 ve Şekil 5.40'ta sürtünme testi sonrası kaplama yüzeylerinden gerçekleştirilen yüzey SEM incelemeleri verilmiştir. Düşük çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında (505 °C ve 525 °C) kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası yüzey SEM mikrografları kıyaslandığında aşınma tiplerinde farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir. Düşük GAF sıcaklığında diğer sürtünme yüzeyinden farklı olarak adhezif aşınma tipinin baskın olduğu belirlenmiştir. Sürtünme bölgesinin özellikle kenarlarında yer yer kaplamanın koptuğu bir yüzeyden diğerine tekrar yapıştığı, sıvanmanın olduğu gözlemlenmiştir. Diğer kaplamada ise abrazif aşınmanın baskın olduğu değerlendirilmiştir.



GAF:505 °C



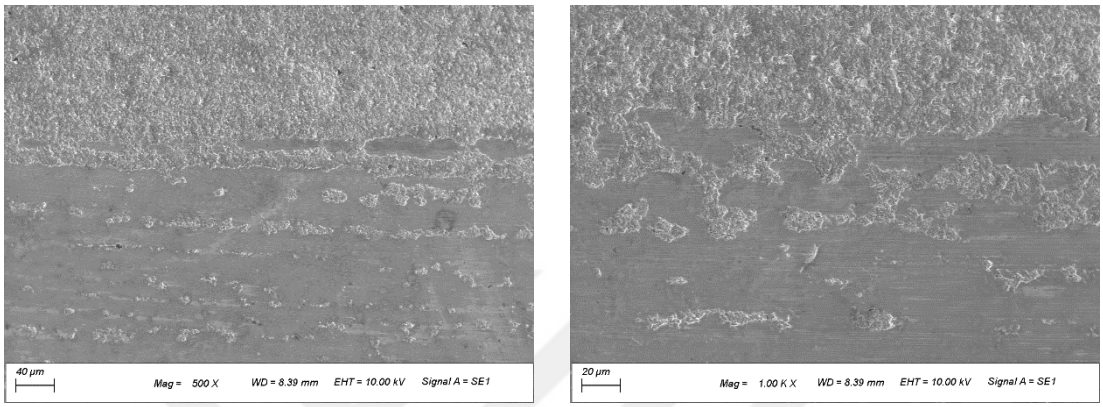
GAF:525 °C

Şekil 5.39. Düşük çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası yüzey SEM mikrografları

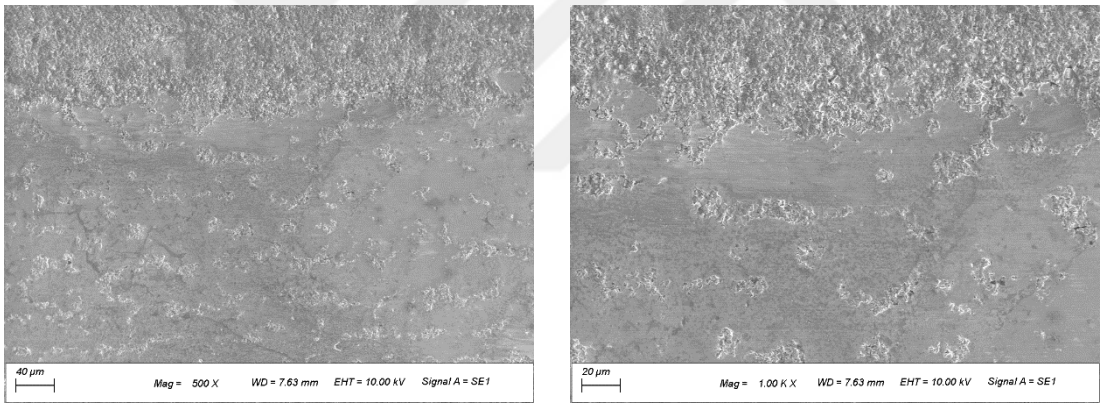
Yüksek çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında (525 °C ve 560 °C) kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası yüzey SEM mikrografları analiz edildiğinde benzer aşınma tiplerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.40). Her iki kaplamada da abrazif aşınma yer almaktadır.

Sürtünme testi sonuçları Tablo 5.13 ‘te sunulmuştur. Otomotiv firmalarının talepleri göz önünde bulundurulduğunda sürtünme katsayısının 0.20 µm değerinin üzerinde olmaması gerekmektedir. Düşük GAF sıcaklığı ve düşük çiğlenme noktasında simülasyonu yapılan kaplama numunesi haricinde bu koşul sağlanmaktadır. Kaplama yüzeyinde alaşımlamanın yetersiz olmasına bağlı sürtünme katsayısının artmasıyla preste şekillendirme sırasında kalıba yapışarak kaplamanın bozulmasına neden olabilmektedir. Bu durum kaplamada pullanma olarak ifade edilen kaplamanın ince tabakalar halinde dökülmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı kontrol edilmesi gereken bir koşul olup sürtünme test sonucu ve kaplamadaki % Fe miktarı ile değerlendirilmektedir.

Aynı GAF sıcaklığına (525 °C) ve farklı çiğlenme noktasına sahip numunelerin sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında düşük çiğlenme noktasındaki kaplamanın topografik yapısının göreceli olarak sürtünme katsayısını arttırdığı belirlenmiştir. Yüksek GAF sıcaklığında kaplamada yer alan gama fazının sürtünme katsayısını olumsuz etkilemediği belirlenmiştir.



GAF:525 °C



GAF:560 °C

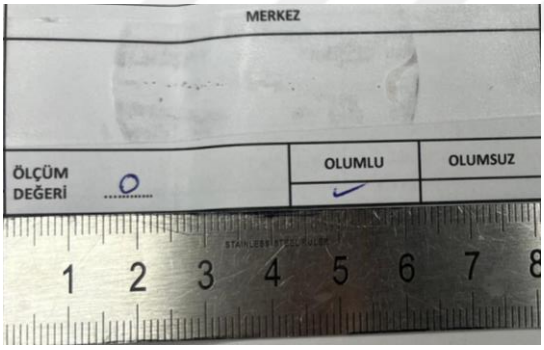
Şekil 5.40. Yüksek çiğlenme noktasında ve farklı GAF sıcaklıklarında kaplama simülasyonları yapılan numunelerin sürtünme testi sonrası yüzey SEM mikrografları

Tablo 5.13. Sürtünme testi sonuçları

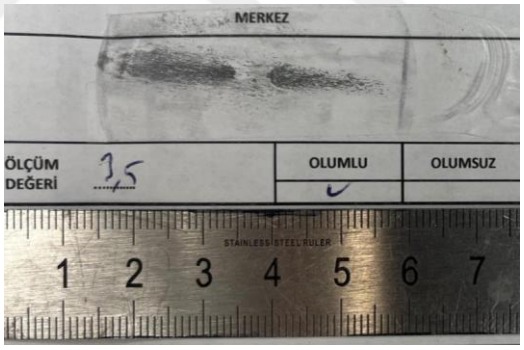
Malzeme	Sürtünme katsayısı (µm)
GAF:505°C/d_p:-25°C	0,317
GAF:525°C/d_p:-25°C	0,157
GAF:525°C/d_p:+15°C	0,118
GAF:560°C/d_p:+15°C	0,110

Tozlaşma testi sonuçları Şekil 5.41'de paylaşılmıştır. Otomotiv firmaları şekillendirme esnasında kalıp içerisinde biriken tozlaşma miktarını kontrol etmektedir. Kalıp içerisinde

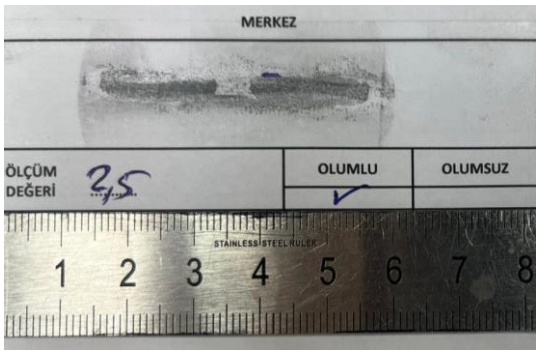
biriken kaplamanın fazla olması şekillendirmede yüzeyi bozmakta ve görselliği olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca çentik etkisi yaratarak yırtılmalara sebep olabilmektedir. Bu durumun kontrol altında tutulabilmesi için kalıp içi temizlik frekansı arttırılmakta ve iş gücü kaybı yaşanmaktadır. Bundan dolayı tozlaşma miktarının 6 mm'den fazla olmasına neden olacak kaplama koşulları analiz edilmelidir. Tozlaşma test sonuçları incelendiğinde en düşük tozlaşma miktarının GAF:505°C/d_p:-25°C numunesine ait olduğu belirlenmiştir. GAF sıcaklığının 525 °C olduğu iki numunede de kabul sınırının altında olduğu ve aralarında belirgin bir farklılık olmadığı gözlemlenmiştir. Topografik yapının tozlaşma performansına anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak yüksek çiğlenme noktası ve yüksek GAF sıcaklığına sahip numunede tozlaşma miktarının sınırda olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma kesit SEM incelemelerinde de belirlenen gama fazı neden olmaktadır. Gama fazı kalınlığı 1 µm değerinden yüksek olmadığı için tozlaşma testinde limit dışı değerlere çıkılmamıştır. Sürtünme testi sonuçlarını demir difüzyonun yetersizliği olumsuz etkilerken tozlaşma testinde ise fazla demir difüzyonuna bağlı alaşımlamanın fazla olması olumsuz etkilemiştir. Bu yüzden optimum kaplama özelliklerinin elde edilebilmesi için kaplamadaki fazların cinsi ve miktarı önemlidir.



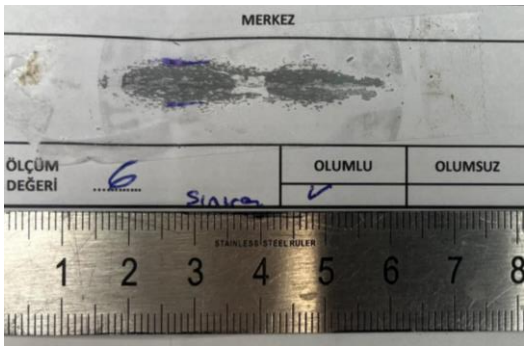
GAF:505 °C/d_p:-25 °C



GAF:525 °C/d_p:-25 °C



GAF:525 °C/d_p:+15 °C



GAF:560 °C/d_p:+15 °C

Şekil 5.41. Tozlaşma testi sonuçları

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında DP450, DP600 ve DP800 olmak üzere üç farklı çift fazlı çelik altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Hedeflenen mukavemet değerlerinin elde edilebilmesi için çeliklerin alaşım tasarımlarında da farklılıklar bulunmaktadır. DP450 çeliğinden DP800 çeliğine doğru alaşım elementi (C, Mn, Cr ve P) miktarları artmaktadır. Bu doğrultuda çeliklerin kimyasal kompozisyonu, çiğlenme noktası (-25 °C, 0 °C ve +15 °C) ve galvanil fırın sıcaklığının (505 °C, 525 °C, 540 °C ve 560 °C) bir fonksiyonu olarak bu koşulların seçici oksitlenme davranışına, demir difüzyonuna, galvanil kaplama yapısına ve Fe-Zn intermetaliklerinin oluşumuna etkileri karakterize edilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir;

(i) DP450, DP600 ve DP800 çeliklerinin seçici oksitlenme davranışının değerlendirilmesi amacıyla düşük (-25 °C) ve yüksek (+15 °C) çiğlenme noktasında gerçekleştirilen tavlama simülasyon numunelerinin SEM analizlerinde yüzeyde Mn, Cr, Fe ve O elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Çelik kalitesi değişse de yüzeydeki elementlerin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Ancak DP450 çeliğine kıyasla alaşım içeriği daha yüksek olan DP600 ve DP800 çeliklerinde düşük çiğlenme noktasında oksijen elementinin tane sınırı bölgelerinde göreceli olarak daha yoğun olduğu belirlenmiştir. Bu durum içlerinde en yüksek alaşım içeriğine sahip DP800 çeliğinde ise daha belirgindir. Seçici oksitlenme davranışında kullanılan alaşım elementleri kadar miktarlarının da önemli olduğunu göstermektedir.

(ii) Düşük ve yüksek çiğlenme noktasında tavlanan üç farklı DP çeliğinin XPS analizlerinde, SEM analizlerinde olduğu gibi Mn ve Cr elementlerine odaklanılmıştır. Çiğlenme noktası ve altlık malzemeden bağımsız olarak yüzeyde MnO, MnO_2, Mn_2O_3 ve Cr_2O_3 oksit yapılarının oluştuğu belirlenmiştir.

(iii) Düşük çiğlenme noktasında tavlanan numuneler arasında DP800 numunesinde Cr ve Mn oksit tabakasının yaklaşık 150 nm derinliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Oksit tabaka kalınlığı en fazla DP800 çeliğinde gözlemlenmiştir.

(iv) Yüksek çiğlenme noktasında gerçekleştirilen DP800 simülasyon numunesinde Mn oksit tabaka kalınlığı, düşük çiğlenme noktası ile benzerlik göstermekte olup 150 nm'dir. DP600 çeliğindeki Mn oksit tabaka kalınlığı (yaklaşık 100 nm) da çiğlenme noktasındaki

değişimden etkilenmemiştir. Ancak DP450 çeliğinde çiğlenme noktasındaki artış ile birlikte Mn oksit tabaka kalınlığı yaklaşık 100 nm değerinden 80 nm değerine azalmıştır.
(v) DP800 çeliğinde Mn oksit kalınlığı çiğlenme noktasındaki değişimden etkilenmez iken Cr oksit kalınlığında ise farklılık gözlemlenmiştir. Yaklaşık 150 nm olan Cr oksit kalınlığı artan çiğlenme noktası ile 100 nm değerine azalmıştır. Ancak DP450 ve DP600 çeliklerinde Cr oksit tabakasında belirgin bir değişiklik yaşanmamıştır. Çiğlenme noktasındaki değişimin, çeliğin içerdiği alaşım elementi cinsi ve miktarı ile birlikte etkin olduğu belirlenmiştir.
(vi) Çiğlenme noktasındaki değişim ile oksit kalınlıklarına ilave olarak oksit yapısı içindeki elementlerin metalik formlarının ilk ortaya çıktığı derinlik bilgisi de analiz edilmiştir. Bu doğrultuda alaşım içeriği azaldıkça ve çiğlenme noktası arttıkça metalik formların daha yüzeyde ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu durum oksit tabakasının sürekli olmadığını ve kaplanabilirliği olumlu yönde etkileyeceğini düşündürmektedir.
(vii) DP450 çeliğinde genel olarak düşük çiğlenme noktası (-25 °C) ve düşük GAF sıcaklığındaki (505 °C) simülasyon çalışmaları haricinde kaplama içerisine demir difüzyonun yeterli olduğu belirlenmiştir. DP600 çeliğinde ise yeterli demir difüzyonu için düşük GAF sıcaklığında yüksek çiğlenme noktasına (+15 °C) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum artan çiğlenme noktası ile birlikte yüzeydeki oksitlerin sürekliliği ve stabilitesini kaybederek demir difüzyonuna olanak sağladığını göstermektedir. Düşük çiğlenme noktasında ise yeterli demir difüzyonu için minimum 525 °C GAF sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır. Bahsi geçen sıcaklıkta ise galvanil kaplamada hedeflenen delta intermetaliği oluşmaktadır. Ancak düzensiz demir difüzyonu kaynaklı heterojen kaplama kalınlığı ve iki farklı morfolojiye sahip delta intermetaliği yer almaktadır.
(viii) DP800 çeliği ile yapılan simülasyon çalışmalarında düşük GAF sıcaklığında çiğlenme noktasının anlamlı bir etkisinin olduğu gözlemlenmemiştir. Bütün durumlarda demir difüzyonu yetersiz kalmış ve galvanil kaplama için alaşımlama sağlanamamıştır. GAF sıcaklığının 525 °C ve çiğlenme noktasının +15 °C olması durumunda tipik galvanil kaplama yapısı (delta fazı) elde edilmiştir. Aynı GAF sıcaklığında diğer çiğlenme noktasında gerçekleştirilen simülasyon çalışmalarında yüzeyde zeta kristallerinin olduğu gözlemlenmiştir. GAF sıcaklığının 540 °C'ye yükseltilmesi ile 0 °C çiğlenme noktasında hedeflenen galvanil kaplama yapısının elde edildiği belirlenmiştir. GAF sıcaklığındaki artış ile birlikte daha düşük çiğlenme noktasında benzer kaplama yapısı elde

edilebilmektedir. Yüksek GAF sıcaklığında ise üç farklı çiğlenme noktasında da demir difüzyonunun yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu bulgular, DP800 çeliğinin optimum galvanil kaplama yapısı için daha yüksek GAF sıcaklığı ve çiğlenme noktasına ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Bu durum düşük çiğlenme noktasında yüzeydeki Mn ve Cr oksitler kaynaklı Fe difüzyonunun sınırlı olduğunu göstermektedir.

(ix) Demir difüzyonunun yetersiz olduğu durumlarda kaplamada zeta intermetaliği yer almaktadır. Zeta fazının kaplamada yer alması ise pürüzlülük değerini arttırmıştır. Pürüzlülük değeri arttıkça boya sonrası görünüm bozulacağı için tercih edilmemektedir. Yüzey ve kesit SEM karakterizasyonunda zeta fazının yer aldığı, alaşımlamanın sağlanamadığı numunelerin XRD analizlerinde zeta/delta oranı %15 değerinin üzerinde çıkmıştır. Bu durum şekillendirmede pullanma problemine neden olacağı için otomotiv sektöründe istenmemektedir.

(x) Demir difüzyonun fazla olduğu proses koşullarında yüzeyde δ1p fazına ilave olarak demir içeriği yüksek δ1k fazının da yer aldığı tespit edilmiştir. δ1k fazının kaplamada yer alması pürüzlülük değerinde belirgin bir etki yaratmamıştır.

(xi) Demir difüzyonunun ve alaşımlamanın yetersiz olduğu kaplamada zeta fazının yer aldığı durumda kaplama analizlerinde % Fe miktarının 8'den düşük olduğu belirlenmiştir.

(xii) DP450 çeliğinde yüksek GAF sıcaklığında (560 °C) bütün çiğlenme noktalarında gama fazının kaplamada yer aldığı tespit edilmiştir. DP600 ve DP800 çeliğinde ise yüksek GAF sıcaklığında dahi gama fazının oluşmadığı ve bunun demir difüzyonun sınırlı olduğunu gösteren bir diğer bulgu olduğu belirlenmiştir.

(xiii) Sürtünme testi sonrası gerçekleştirilen incelemelerde alaşımlamanın yetersiz olduğu kaplamada aşınma derinliği ve genişliğinin diğer kaplamalara kıyasla göreceli olarak daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna ilave olarak sürtünme katsayısının (0.317 μm) da limit dışı değere çıktığı belirlenmiştir. Kaplama içerisine yeterli demir difüzyonu olmadığı için yüzeyde zeta ve eta fazları yer almaktadır. Bu durum kaplamanın diğer fazlara kıyasla daha düşük sertliğe sahip olmasına ve daha fazla aşınmasına sebep olmuştur.

(xiv) Tozlaşma testi sonuçları değerlendirildiğinde seçilen kaplamaların hepsinin limitler içerisinde davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Ancak sadece alaşımlamanın yüksek olduğu ve kaplama içerisinde gama fazının yer aldığı kaplamada tozlaşma performansı sınır değerde kalmış olup tozlaşma miktarının 6 mm olduğu tespit edilmiştir.

(xv) Sürtünme testini yüzeydeki zeta ve eta fazı olumsuz etkilerken tozlaşma performansını ise gama fazının olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Buna ilave olarak kaplamadaki topografik görünümün sürtünme katsayısı ve tozlaşma performansına anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Tüm bu deneysel çalışmalar ve bulgular endüstriyel pratiklikte çift fazlı çeliklerin galvanil kaplanmasına yönelik önemli bir bilgi birikimine de katkı vermiştir. Optimize edilen parametrik koşullarda yapılacak olan yeni kaplamalar ile çift fazlı çeliklerin korozyon dirençleri takip edilecektir. Böylece otomotiv endüstrisinin temel gereksinimleri doğrultusunda yüksek yüzey özelliği sergileyebilen çift fazlı çelikler için kaplama proses koşullarının daha da iyileştirilmesi sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

Alibeigi, S., Kavitha, R., Meguerian, R.J., McDermid J.R. (2011). Reactive Wetting of High Mn Steels During Continuous Hot-Dip Galvanizing. *Acta Materialia*, 59, 3537-3549.

Alvarez, D. Z. (2020). Mechanisms and Kinetics of The Galvannealing Reactions on Ti IF Steels. Thesis, Materials Science, École Centrale Des Arts Et Manufactures Ecole Centrale Paris, HAL Open Science.

Alvarenga, E. A., Lins, V. F. C. (2016). Atmospheric Corrosion Evaluation of Electrogalvanized, Hot-Dip Galvanized and Galvannealed Interstitial Free Steels Using Accelerated Field and Cyclic Tests. *Surface&Coatings Technology*, 306, 428-438.

American Galvanizers Association. (2012). Hot-Dip Galvanizing For Corrosion Protection. Tehnical report, *American Galvanizers Association,* Colorado.

Arcelor Mittal. (2013). Metallic Coated Steel User Manual. *Flat Carbon Europe*, Luxembourg, 1-55.

Arcelor Mittal. (2016). Dual Phase Steels Data Sheet. Technical Report, *North American Automotive*, Chicago, North America.

ASM Handbook. (1994). *Surface Engineering* (9th ed.). ASM International, Almere.

ASM Handbook. (2005). *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, Section: Carbon and low-alloyed steels* (2nd edition) (697-707). ASM International.

Azimi, A., Ashrafizadeh, F., Toroghinejad, M. R., Shahriari, F. (2005). Metallurgical Analysis of Pimples and Their Influence on The Properties of Hot Dip Galvanized Steel Sheet. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 26, 81-88.

Baluch, N., Udin, Z., M., Abdullah, C., S., (2014). Advanced High Strength Steel in Auto Industry: An Overview. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, *4*(4), 686-689.

Banadkouki, G. S.S., Fereiduni E. (2014). Effect of Prior Austenite Carbon Partitioning on Martensite Hardening Variation in A Low Alloy Ferrite–Martensite Dual Phase Steel. *Materials Science & Engineering A*, 619, 129-136.

Başkaya, Ü., Uzun, R., Atapek, Ş. H., Kılıç Y., Polat, Ş. (2023). Effect of Coating Type on Electrode Degradation and Its Life in Resistance Spot Welding of A Low Carbon Steel. *Engineering Failure Analysis*, *157*(2), 107879.

Bellhouse, E. M., McDermid, J. R. (2011). Influence of Selective Oxidation on The Galvanizing Performance of Advanced High-Strength Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A, 42*(9), 2753–2768.

Billur, E., Altan, T. (2014). Three Generations of Advanced High-Strength Steels for Automotive Applications. *Stamp. J*, 1, 16-17.

Billur, E., Cetin, B., Gurleyik, M. (2016). New Generation Advanced High Strength Steels: Developments, Trends and Constraints. *International Journal of Scientific and Technological Research*, *2*(1), 50-62.

Bleck, W., Frehn, A., Ohlert, J. (2016). Niobium in Dual Phase and Trip Steels. Technical Report, Department of Ferrous Metallurgy, *Aachen University of Technology*, 1-26.

Bleck, W., Hömberg, D., Prahl, U., Suwanpinij, P., Togobytska, N. (2014). Optimal Control of A Cooling Line for Production of Hot Rolled Dual Phase Steel. *Steel Research International*, *85*(10), 1407-1416.

Celada-Casero, C., Sietsma, J., Santofimia, M. J. (2019). The Role of The Austenite Grain Size in The Martensitic Transformation in Low Carbon Steels. *Materials and Design*, 167, 107625.

Chatterjee, S., Koley, S., Sarkar, R. B., Behera, Manna, N. M., Mukherjee, S., Kundu, S. (2019). Design and Development of Galvannealed Dual-Phase Steel: Microstructure, Mechanical Properties, Journal of Materials Engineering and Performance and Weldability. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, 231–241.

Chakraborty, A., Ghosh, R., Sudan, M., Mondal, A. (2022). Improvement in Hot Dip Galvanized Coating Microstructure and Properties by Pre-Metallic Deposition on Steel Surface: A Comprehensive Review. *Surface & Coatings Technology*, 449, 128972.

Chattopadhyay, A. (2009). Effect of Process Parameters and Coating Microstructure on Powdering Behaviour of Galvannealed Steel Sheets. *Ironmaking and Steelmaking*, *36*(2), 141-144.

Chen, L. (2006). Short Term Formation of The Inhibition Layer During Continuous Hot-Dip Galvanizing. Thesis, McMaster University, Canada.

Chen, L., Fourmentin, R. McDermiid, J. R. (2008). Morphology and Kinetics of Interfacial Layer Formation During Continuous Hot-Dip Galvanizing and Galvannealing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39A, 2128-2142.

Chen, Z., He, Y., Zheng, W., Wang, H., Zhang, Y., Li, L. (2020). Effect of Hot-Dip Galvanizing Process on Selective Oxidation and Galvanizability of Medium Manganese Steel for Automotive Application. *Coatings 2020*, 10, 1265.

Cho, L., Kim, M. S., Kim, Y. H., Cooman, B. C. (2013). Influence of Gas Atmosphere Dew Point on The Galvannealing of CMnSi TRIP Steel. *Metallurgical And Materials Transactions A, 44*, 5081-5095.

Choi, Y., Shin, E., Kuroda, K., Okido, M., Park,C. (2012). Improved Surface Morphology and Corrosion Resistance for Galvannealed Coatings by Pre-Electroplating Iron. *Corrosion Science*, 58, 152–158.

Chung, P. P., Wang, J., Durandet, Y. (2019). Deposition Processes and Properties of Coatings on Steel Fasteners - A Review. *Friction*, *7*(5), 389–416.

Cooman, B. C. (2006). The Surface and Sub-Surface Structure of Continuously Annealed Sheet Steel: Implications for Galvanizing and Galvannealing. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *59*(5), 769-786.

Dai, J., Meng, Q., Zheng, H. (2020). High-Strength Dual-Phase Steel Produced Through Fast-Heating Annealing Method. *Results in Materials*, 5.

Durham, S. J. P. (1984). A Sensor for Continuously Monitoring The Batch Annealing of Cold Worked Steel Strip. Master's Thesis, McGill University, Montreal, Canada.

Edavan, R. P., Kopinski, R. (2009). Corrosion Resistance of Painted Zinc Alloy Coated Steels. *Corrosion Science*, 51, 2429-2442.

Elkoca, O. (2006). Çelik Yüzeylerin Kaplanması, Galvanizleme. *Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi*, Kdz. Ereğli, Zonguldak.

EPA (2021). Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2019, *Environmental Protection Agency*, U.S.

Fasoyinu, F.A. and Weınberg, F. (1990). Spangle Formation in Galvanized Sheet Steel Coatings. *Metallurgical Transactions B*, 21B, 549-558.

Fekhreddine, M. R., Tisza, M. (2021). Third Generation of Advanced High Strength Sheet Steels for The Automotive Sector: A Literature Review. *Multidiszciplináris Tudományok*, *11*(04), 241-247.

Feliu, S. Jr., Perez-Revenga, M. L. (2005). Correlation Between The Surface Chemistry of Annealed IF Steels and The Growth of A Galvanneal Coating, *Acta Materialia*, 53, 2857-2866.

Garza, L.G., Tyne, C.J. V. (2007). Friction and Formability of Galvannealed Interstitial Free Sheet Steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 187, 164–168.

Ghatei, A., Kermanpur, A., Najafizadeh, A., Yousef, M. (2016). Development of A High Strength and Ductile Nb-Bearing Dual Phase Steel by Cold-Rolling and Intercritical Annealing of The Ferrite-Martensite Microstructures. *Materials Science & Engineering A*, 658, 355-366.

Gilmour, J.B., Purdy, G.R., Kirkaldy, J.S. (1972). Thermodynamics Controlling the Proeutectoid Ferrite Transformations in Fe-C-Mn Alloys. *Metallurgical Transactions*, *3*(6), 1455–1464.

Giorgi, M. L., Guillot, J. B., (2004). Modeling of the Kinetics of Galvanizing Reactions. *6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'04)*, Chicago, USA, 4-7 April 2004.

Gorain, N. C., Venugopalan, T., Ray, K. K., Anikandan, G. (2012). Effect of Coating on Formability of Steel Sheets. *International Conference on Steel Sheet Forming*, November 2012.

Grabke, H. J., Leroy, V., Viefhaus, H. (1995). Segregation on The Surface of Steels Heat Treatment and Oxidation, *ISIJ International*, *35*(2), 95-113.

Granbom, Y. (2010). Structure and Mechanical Properties of Dual Phase Steels. Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, School of Industrial Engineering and Management, Stockholm, Sweden.

Guo, T., Wang, Y., Yu, L., Jin, Y., Zeng, B., Dou, B., Liu, X., Lin X. (2024). Roles of Al and Mg on The Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-Al-Mg Hot-Dipped Coated Steel. *Materials,* 17, 1512.

Guttmann, M. (1994). Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. *Materials Science Forum*, 155-156, 527–548.

Hashimoto, S., Tahara, K., Hamada, E., Sakurai, M., Inagaki, J., Sagiyama, M. (1999). Effects of Phosphorus in Steel on Galvannealing Behavior of Galvanized Steel. *Journal of Surface Analysis*, *5*(2), 254-257.

Hidekazu, M., Takashi, K., Yoshimasa, F. (2019). Cold-Rolled and Galvannealed (GA) Ultra-High Strength Steel Sheets for Automobile Structural Parts. JFE Technical Report, *JFE Steel Corporation*, 24, 20-27.

Himmel, L., Mehl, R. F., Birchenall, C. E. (1953). Self-Diffusion of Iron in Iron Oxides And The Wagner Theory of Oxidation. *JOM*, 5, 827-843.

Hisamatsu, Y. (1989). Science and Technology of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. *Galvatech,* Tokyo, Japan.

Hong, M. (2005). Correlation Between The Microstructure of Galvannealed Coating and The Defoliation During Press Forming. *ISIJ International*, *45*(6), 896-902.

Houk, R. S., Thompson, J. J. (1988). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Treatise on Geochemistry* (3rd edition). Mass Spectrometry Reviews, Wiley.

Huang, F., Chen, Y., Hua, L., Fang, F., Wang, Z., Hu, Z. (2017). Effects of Annealing Parameters on The Microstructureof Galvannealed Coating on DP590 Steel. *Advances in Engineering Research*, 70, 27-30.

Ikpeseni, S. C., (2021). Review of the Applications, Properties and Processing Parameters of Dual Phase Steels. *Journal of Science and Technology Research*, *3*(2), 125-139.

International Energy Agency, (2021). Global Energy-Related CO_2 Emissions by Sector, *IEA*, Paris.

Inui, H., Okamoto, N. L., Yamaguchi, S. (2018). Crystal Structures and Mechanical Properties of Fe–Zn Intermetallic Compounds Formed in The Coating Layer of Galvannealed Steels. *ISIJ International*, 58, 1550-1561.

Jiang, Y., Xie, C., Kuang, Sh. (2018). Development of 780MPa Grade Galvannealed Dual Phase Steel Sheets for Automobile. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 108, 022050.

Jud, R. W. (1984). Joining Galvanized and Galvannealed Steels. *SAE Technical Paper Series*.

Kahar, S., Singh, A., Vala, U., Desai, A. Desai, S. (2020). Thermal Sprayed Coating using Zinc: A Review. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, *07*(6), 6497-6503.

Karabulut, S., Erzincanlıoğlu, S., Ünal, C., U., Bilici, A., Y., Yılmaz, İ., Ö. (2019). Üçüncü Nesil Çeliklerin Otomotiv Tasarımında Kullanımı. *Mühendis ve Makine*, 35-39.

Karelova, A., Krempaszky, Q., Werner, E., Tsipouridis, P., Hebesberger, T., Pichler, A. (2009). Hole Expansion of Dual-Phase and Complex-phase AHS Steels - Effect of Edge Condition. *Steel Research International*, *80*(9), 623-629.

Kavitha, R., McDermid, J. R. (2011). Validation of The Aluminothermic Reduction Mechanism for Reactive Wetting in High-Manganese Steels. *The 8th International Conference on Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech)*, Genova, Italy, June 2011.

Kaya, Y. (2018). *Otomotiv Sektöründe Kullanılan Malzemeler*. Malzeme Bilimi, https://malzemebilimi.net/otomotiv-sektorunde-kullanilan-malzemeler/ (Ziyaret tarihi: 25 Kasım 2024).

Keeler, S., Kimchi, M., Mooney, P.J. (2017). Advanced High-Strength Steels Application Guidelines. *The World Auto Steel*, version 6, 314.

Khan, M. S., Soleimani, M., Midawi, A. R. H, Aderibigde, I., Zhou, Y. N., Biro, E. (2023). A Review on Heat Affected Zone Softening of Dual-Phase Steels During Laser Welding. *Journal of Manufacturing Processes*, 102, 663-684.

Khondker, R., Mertens, A., McDermid, J. R. (2007). Effect of Annealing Atmosphere on The Galvanizing Behavior of A Dual-Phase Steel. *Materials Science and Engineering A*, 463, 157–165.

Kılıç, S., Öztürk, F. (2014). Recent Trends of Applicatıon of Advanced High-Strength Steels in Automotive Industry to Enhance Sustainability. *The 16th International Conference on Machine Design and Production*, İzmir, Türkiye, 30 Haziran-3 July 2014.

Krizan, D., Steineder, K., Kaar, S., Hebesberger, T. (2018). Development of Third Generation Advanced High Strength Steels for Automotive Applications. *19th International Scientific Conference*, Transfer 2018, Slovakia, November 2018.

Kumar, R. and Kumar, S. (2018). Thermal Spray Coating: A Study. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, *7*(3), 610-617.

Kuziak, R., Kawalla, R., Waengler, S. (2008). Advanced high strength steels for automotive industry. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, *8*(2), 103-117.

Li, J., Tong, C., Zhang, R., Shi, Z., Lin, J. (2023). A Data-Informed Review of Scientific and Technological Developments and Future Trends in Hot Stamping. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 7, 327-343.

Li, Y., Zhang, Q., Qi, C., Jiang, S., Wang, H. (2015). Influence of Dew Points on Galvannealing Properties of A Dual Phase Steel. *Galvatech 2015*, Toronto, Canada, 31 May-4 June 2015.

Lin, C. S., Meshii, M., Cheng, C. C. (1995). Phase Evolution in Galvanneal Coatings on Steel Sheets. *ISIJ International*, *35*(5), 503-511.

Lin, K., Chu, P., Sung, C., Chen, H. (2013). Galvanizing and Galvannealing Behavior of CMnSiCr Dual-Phase Steels. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 44A, 2690-2698.

Lin, K., Lin, C. (2014). Effect of Silicon in Dual Phase Steel on the Alloy Reaction in Continuous Hot-dip Galvanizing and Galvannealing. *ISIJ International*, *54*(10), 2380-2384.

Liu, H., Li, F., Shi, W., Swaminathan, S., He, Y., Rohwerder, M., Li, L. (2012). Challenges in Hot-Dip Galvanizing of High Strength Dual Phase Steel: Surface Selective Oxidation and Mechanical Property Degradation. *Surface&Coatings Technology*, 206, 3428–3436.

Llewellyn, D. T., Hillis, D. J. (1996). Dual Phase Steels. *Ironmaking&Steelmaking*, *23*(6), 471-478.

Loison, D., Huin, D., Lanteri, V., Servais, J.P., Cremer, R. (2001). Selective Oxidation of Fe-Mn Alloys: Surface Characterization and Modelling. *5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech)*, Belgium, 26-28 June 2001.

Maalekian, M. (2007). The Effects of Alloying Elements on Steels (I), Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation, Thesis, Technische Universität Graz, Austria.

Madhu, S., Arvind, T. D., Satyakanth, V. (2015). A Research Review on Thermal Coating. *International Journal of Applied Engineering Research*, *10*(33), 25474-25481.

Mahieu, J., Claessens, S., De Cooman, B. C. (2000). Role of Surface and Subsurface Chemistry in The Reactivity of High-Strength Steel During Hot-Dip Galvanizing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, *32*(11), 2905–2908.

Mahieu, J., Claessens, S., De Cooman, B. C., Goodwin, F. (2004). Surface and Sub-Surface Characterization of Si-, Al- and P-Alloyed TRIP-Aided Steel. *International Conference on Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech)*, Chicago, ABD, April 2004.

Mahieu, J., De Cooman, B. C., Maki, J., Claessens, S. (2002). Wettability of High-Strength Steels During Continuous Galvanizing. *Iron & Steelmaker*, 29, 29–34.

Manna, M., Dutta, M. (2014). Improvement in Galvanization And Galvannealing Characteristics of DP590 Steel by Prior Cu or Cu–Sn Flash Coating. *Surface&Coatings Technology*, 251, 29-37.

Marder, A. R. (1994). The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. *Minerals, Metals & Materials Society*, California.

Marder, A. R. (2000). The Metallurgy of Zinc-Coated Steel. *Progress in Materials Science*, 45, 191-271.

Mazaheri, Y., Kermanpur, A., Najafizadeh, A., Saeidi, N. (2014). Effects of Initial Microstructure and Thermomechanical Processing Parameters on Microstructures and Mechanical Properties of Ultrafine Grained Dual Phase Steels. *Materials Science & Engineering A*, 612, 54-62.

Mazaheri, Y., Kermanpur, A., Najafizadeh A. (2014). A Novel Route for Development of Ultrahigh Strength Dual Phase Steels. *Materials Science & Engineering A*, 619, 1-11.

McDevitt, E., Y. Morimoto, M. Meshii. (1977). Characterization of The Fe-Al Interfacial Layer in A Commercial Hot-Dip Galvanized Coating. *ISIJ Int.*, 37, 776-782.

McDevitt, E. T. (1998). Coating Transformations in The Early Stages of Hot-Dip Galvannealing of Steel Sheet, Thesis, Northwestern University, United States.

Meng, Q., Li, J., Zheng, H. (2014). High-Efficiency Fast-Heating Annealing of A Cold-Rolled Dual-Phase Steel. *Materials and Design*, 58, 194-197.

Mesplont, C. (2002). Phase Transformations and Microstructure - Mechanical Properties Relations in Complex Phase High Strength Steels, Doctoral Thesis, Ghent University, Belgium.

Miller, J., D., Façanha, C. (2014). The State of Clean Transport Policy, A 2014 Synthesis of Vehicle and Fuel Policy Developments. *The International Council on Clean Transportation (ICCT)*, 1-66.

Mohrbacher, H. (2008). The Effects of Niobium Microalloying in Second Generation Advanced High Strength Steels. *International Steel Technologies Symposium*, Taiwan.

Morin, F., Beranger, G. Lacombe, P. (1972). Limits of Application for Wagner's Oxidation Theory. *Oxidation of Metals*, *4*(1), 51-62.

Morimoto, Y., Mcdevitt, E., Meshii, M. (1997). Characterization of The Fe-Al Inhibition Layer Formed in The Initial Stages of Hot-Dip Galvannealing. *ISIJ International*, *37*(9), 906-913.

Mould, J. P. (1982). Advanced Techniques in Annealing Processes for Steel Production. *Journal of Heat Treatment*, *23*(4), 85–93.

NanoFocus AG. (2015). Technical Documentation µsurf Mobile. *NanoFocus AG*, Version 1.

Nickel Institute. (2022). *Nickel Plating Handbook* (2nd ed.). Nickel Institute.

Okur, O., Erdoğan, M. (2023). Dönüşüm Kaynaklı Plastisite (TRIP) ve Üçüncü Nesil İleri Yüksek Dayanımlı Çelikler Üzerine Bir İnceleme. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, *15*(2), 378-403.

Parezanovic, I., Spiegel, M. (2004). Influence of B, S, P, Si and C Segregation on The Selective Oxidation of Dual Phase and Interstitial Free Steels. *6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech)*, Chicago, USA, 4-7 April 2004.

Parezanovic, I., Spiegel, M. (2005). Selective Oxidation and Surface Segregation in High Strength Steels During Short Term Annealing in H_2-N_2 - Influence of B on Surface Chemistry. *Steel Research International*, *76*(11), 832-839.

Peng, S., Lu, J., Che, C., Kong, G., Xu, Q. (2010). Morphology and Antimony Segregation of Spangles on Batch Hot-Dip Galvanized Coatings. *Applied Surface Science*, 256, 5015-5020.

Pokorny, P., Kolısko, J., Balık, L., Novak, P. (2015). Description of Structure of Fe-Zn Intermetalic Compounds Present in Hot-Dip Galvanized Coatings on Steel. *Metalurgıja 54,* 4, 707-710.

Pokorny, P., Kolisko, J., Balık, L., Novak, P. (2016). Reaction Kinetics of The Formation of Intermetallic Fe-Zn During Hot-Dip Galvanizing of Steel. *Metalurgija, 55*(1), 111-114.

Pola, A., Tocci, M., Goodwin, F. E. (2020). Review of Microstructures and Properties of Zinc Alloys. *Metals*, 10, 253.

Prosek, T., Goodwin, F., Thierry, D. (2015). Alloying of Zn-Al-Mg Coatings for Corrosion Stability Improvement. *Galvatech,* Toronto, Canada, Mayıs 2015.

Prosek, T., Larche´, N., Vlot, M., Goodwin, F., Thierry, D. (2010). Corrosion Performance of Zn–Al–Mg Coatings in Open and Confined Zones in Conditions Simulating Automotive Applications. *Materials and Corrosion*, *61*(5), 412-420.

Rapp, R. A., (1965). Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal Oxidation - Its Effect And Prevention in High Temperature Alloy Oxidation. *Corrosion*, 21, 382-401.

Rashid, M.S. (1981). Dual Phase Steels. *Annual Review of Materials Science*, 11, 245-266.

Revie, R. W. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook* (3rd edition). Wiley, USA.

Rocha, R. O., Melo, T. M. F., Pereloma, E. V., Santos, D. B. (2005). Microstructural Evolution at The Initial Stages of Continuous Annealing of Cold Rolled Dual-Phase Steel. *Materials Science and Engineering A*, 391, 296-304.

Salehi, A. R., Serajzadeh, S., Karimi Taheri, A. (2006). A Study on The Microstructural Changes In Hot Rolling of Dual-Phase Steels. *Journal of Materials Science*, 41, 1917-1925.

Samei, J. (2013). Multi-Scale Characterization of Hyperplasticity and Failure in Dual Phase Steels Subject to Electrohydraulic Forming. Thesis, University of Windsor, Ontario, Canada.

Santos, A. P., Manhabosco, S. M., Rodrigues, J. S., Dick, L. F. P. (2015). Comparative Study of The Corrosion Behavior of Galvanized, Galvannealed and Zn55Al Coated Interstitial Free Steels. *Surface and Coatings Technology*, 279, 150-160.

Schemmann, L., Zaefferer, S., Raabe, D., Friedel, F., Mattissen, D. (2015). Alloying Effects on Microstructure Formation of Dual Phase Steels. *Acta Materialia*, 95, 386-398.

SCI Steel Knowledge. (2021). Review of Magnelis® Coating Performance As Corrosion Protection. *ArcelorMittal Flat Carbon Europe*, Versiyon 03.

Seré, P. R., Deyá, C., Elsner, C. I., Sarli, A. R. D. (2015). Corrosion of Painted Galvanneal Steel. *Procedia Materials Science*, 9, 414–419.

Shawki, S., Hamid, Z. A. (2003). Effect of Aluminium Content on The Coating Structure and Dross Formation in The Hot-Dip Galvanizing Process. *Surface And Interface Analysis*, 35, 943–947.

Sippola, P. and Patil, R. (2015). Unique Technology For Production of New AHSS and UHSS Grades by Using The Zinc Bath as A Quenching Medium. *Galvatech*, Toronto, Canada, 31 May-4 June 2015.

Spiegel, M., Parezanović, I. (2014). Selective Oxidation and Segregation During Annealing of Steels at Low Oxygen Partial Pressures. *Materials at High Temperatures*, 22, 343-349.

Sriram, S., Krishnardula, V., Hahn, H. (2018). Influence of Delta Phase Morphology in Galvannealed Coated Steels on Formability. *Materials Science and Engineering*, 418.

Steel-Iron Test Sheets (SEP) 1220. (2020). *Testing and Documentation Guideline for the Joinability of thin sheet of steel – Part 2: Resistance Spot Welding*, Düsseldorf.

Strutzenberger, J. and Faderl, J. (1997). Solidification and Spangle Formation of Hot-Dip-Galvanized Zinc Coatings. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 29A, 631-646.

Sun, J., Yu, H. (2013). Microstructure Development and Mechanical Properties of Quenching and Partitioning (Q&P) Steel and An Incorporation of Hot-Dipping Galvanization During Q&P Process. *Materials Science & Engineering A*, 586, 100-107.

Suppan, C., Hebesberger, T., Pichler, A., Rehrl, J., Kolednik O. (2018). On The Microstructure Control of The Bendability of Advanced High Strength Steels. *Materials Science and Engineering: A*, 735, 89-98.

Tamarelli, C. M. (2011). AHSS 101: The Evolving Use of Advanced High-Strength Steels for Automotive Applications. Technical Report, *Steel Market Development Institute*, 1-45.

Tamer, E., Ozgultekin, G., Poyraz, O., Seyalioglu, C. (2020). Formability Analyses of A Novel Alloy Cold-rolled Batch Annealed Dual Phase Steel. *Procedia Manufacturing*, 47, 1211-1216.

Tisza, M. (2020). Three Generations of Advanced High Strength Steels in the Automotive Industry. *Vehicle and Automotive Engineering 3 (VAE2020)*, Hungary, 25-26 November 2020.

Tisza, M., Beres, G. (2017). The Effect of Tensile Strength on The Formability Parameters of Dual Phase Steels. *Vehicle and Automotive Engineering*, Miskolc, Hungary. 197-204.

Toussaint, P., Segers, L., Winand, R., Dubois, M. (1998). Mathematical Modelling of Al Take-up during the Interfacial Inhibiting Layer Formation in Continuous Galvanizing. *ISIJ International*, *38*(9), 985-990.

Tsipouridis, P. (2006), Mechanical Properties of Dual-Phase Steels. Doctoral Thesis, Technical University of Munih, Munich, Germany.

URL-1: https://ahssinsights.org/blog/a-new-global-formability-diagram/, (Ziyaret tarihi: 25 Kasım 2024).

URL-2: https://ahssinsights.org/metallurgy/defining-steels/, (Ziyaret tarihi: 25 Kasım 2024).

URL-3: https://ahssinsights.org/tag/tbf/, (Ziyaret tarihi: 25 Kasım 2024).

URL-4: https://www.worldofsteel.com/pages/galvanneal/, (Ziyaret tarihi: 25 Kasım 2024).

Vourlias, G., Pistofidis, N., Chaliambalias, D., Chrissafis, K., Pavlidou, E., Stergioudis, G. (2007). Resistance of zinc thermal sprayed coatings on different corrosive environments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *87*(2), 401-409.

Walunj, M. G., Mandal, G. K., Ranjan, R. K., Pais, R., Mishra, S. K., Venugopalan, T., Pathak, L. C. (2021). Role of Dew Points and Fe Pre-Coats on The Galvanizing and Galvannealing of Dual Phase Steel. *Surface & Coatings Technology*, 422, 127573.

Wang, K., Liu, R., Guo, J., Yan, P., Jin, Y., Zhang, F. (2023). Effect of Annealing Process On Microstructure And Properties of 980MPa Grade Hot-Dip Galvanized Dual-Phase Steels. *Journal of Physics: Conference Series*, 2454.

Wang, K., You, G. L., Chang, L., Gan, D., Chiang, L. J. (2015). Orientation Relationships and İnterfaces of The Fe–Zn İntermetallic Phases in Galvannealed CMnSi-TRIP Steels. *Materials Characterization*, 107, 23-28.

Watts, J. F., Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction To Surface Analysis by XPS and AES* (1st ed.). John Wiley & Sons, Chichester, UK.

Wu, Q., Zhao, A., Yao, S., Li, Z. (2018). Bare Spot Defect on Hot Dip Galvanized DP Sheet Strip. *Materials Science Forum*, 913, 294-303.

Xu, L., Barlat, F., Lee, M. G., Choi, K. S., Sun, X. (2012). Hole Expansion of Dual Phase Steels. *High Performance Structure and Materials VI*, 124, 75-83.

Yang, T., He, Y., Chen, Z., Zheng, W., Wang, H., Li, L. (2020). Effect of Dew Point and Alloy Composition on Reactive Wetting of Hot Dip Galvanized Medium Manganese Lightweight Steel. *Coatings*, 10, 37.

Yassine, M., Miklos, T. (2018). Formability Investigations of Advanced High Strength Steels. *MicroCAD International Multidisciplinary Scientific Conference*, Miskolc, Hungary, 5-6 September 2018.

Yeomans, S. R. (2023). *Galvanized Steel Reinforcement: Recent Developments and Future Opportunities, Corrosion of Steel in Concrete Structures* (2nd ed.). Woodhead Publishing.

Young, D. J. (2011). Predicting Internal Oxidation: Building on The Wagner Model. *Materials Science Forum*, 696, 1-11.

Younus, S. and Arshad, M. (2019). Thermal Spray Coating: A Brief Understanding. *International Journal of Advanced Researched (IJAR), 7*(10), 919-928.

Zhou, Y., Hojo, T., Koyama, M., Akiyam, E. (2021). Effect of Austempering Treatment on The Microstructure and Mechanical Properties of 0.4C–1.5Si-1.5Mn TRIP-Aided Bainitic Ferrite Steel. *Materials Science & Engineering A*, 819, 141479.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aldıkaçtı, G., **Başkaya, Ü.,** Davut, K. (2017). Effect of Batch and Continuous Annealing Processes on Crystallographic Texture and Formability of an IF Steel. *Material Science and Technology (MS&T),* Pittsburgh, USA, 08-12 Ekim 2017.

Başkaya, Ü., Aldıkaçtı, G., Davut, K., Kılıç, Y. (2018). IF Çeliklerinde Kristalografik Dokunun Soğuk Ezme Miktarıyla Değişimi ve Şekillendirilebilirliğe Etkisi. *19th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2018)*, İstanbul, Türkiye, 25-27 Ekim 2018.

Başkaya, Ü., Davut, K., Kılıç, Y., Gündüz, O. (2021). The Effect of Crystallographic Texture And Microstructure on Hydrogen Permeability of Enamel Steels. *20th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2021)*, İstanbul, Türkiye, 10-12 Haziran 2021.

Başkaya, Ü., Karaçalı, G., Özyiğit, M. B., Kılıç, Y. (2016). The Effect of Sample Preparation Method on Volume Fraction of Retained Austenite. *18th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2016)*, İstanbul, Türkiye, 29 Eylül-1 Ekim 2016.

Başkaya, Ü., Özyiğit, M. B., Atapek, Ş. H., Kılıç, Y. (2023). On the Properties of Galvannealed Coated DP600 Dual Phase Steel. *5th International Black Sea Modern Scientific Research Congress,* Rize, Türkiye, 08-10 Ekim 2023.

Başkaya, Ü., Uzun, R., Atapek, Ş. H., Kılıç, Y. (2023). A Characterization Study on Electrode Degradation During Resistance Spot Welding. *5th International Black Sea Modern Scientific Research Congress,* Rize, Türkiye, 08-10 Ekim 2023.

Başkaya, Ü., Uzun, R., Atapek, Ş. H., Kılıç Y., Polat, Ş. (2023). Effect of Coating Type on Electrode Degradation and Its Life in Resistance Spot Welding of a Low Carbon Steel. *Engineering Failure Analysis, 157*(2), 107879.

Başkaya, Ü., Uzun, R., Davut, K., Kılıç, Y., Gündüz, O. (2023). Influence of Microstructure and Crystallographic Texture on Hydrogen Diffusion in IF-steel. *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*, *59*(2), 287-297.

Erten, Ü., Ünal, H. İ., Zor, S., Atapek, Ş. H. (2015). Structural and Electrochemical Characterization of Zn-TiO_2 and Zn-WO_3 Nano Composite Coatings Electrodeposited on St 37 Steel. *Journal Applied Electrochemistry, 45,* 991-1003.

Karaçalı, G., Davut, K. Çimen, D., **Başkaya, Ü.** (2016). EBSD-Based Analysis of Oxide Scales Formed on a Hot Rolled Strip. *18th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2016)*, İstanbul, Türkiye, 29 Eylül-1 Ekim 2016.

Karakulak, E., Yamanoğlu, R., **Erten, Ü.**, Zeren, A., Zor, S., Zeren, M. (2014). Investigation of Corrosion and Mechanical Properties of Al–Cu–SiC–xNi Composite Alloys. *Materials and Design, 59,* 33-37.

Özyiğit, M. B., **Başkaya, Ü.**, Kılıç, Y., Gündüz, O. (2016). Effect of CAL and CGL Heat Cycle Characteristics on Microstructure and Mechanical Properties of DP Steels. *18th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2016)*, İstanbul, Türkiye, 29 Eylül-1 Ekim 2016.

Özyiğit, M. B., **Başkaya, Ü.**, Kılıç, Y., Gündüz, O. (2016). Effect of Heating Rate and Soaking Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Dual Phase Steels. *5th Heat Treatment Symposium,* İstanbul, Türkiye, 2-3 Haziran 2016.

Uzun, R., **Başkaya, Ü.**, Çetin, Z., Kılıç, Y., Gündüz, O., Bakkaloğlu A. (2021). Effect of Strain Ratio on Hydrogen Permeability Properties of Low Carbon Enamel Steel. *Metallurgical Research & Technology*, *118*(4), 412-419.

Uzun, R., **Başkaya, Ü.**, Çetin, Z., Gündüz, O., Kılıç, Y., Bakkaloğlu, A. (2021). Investigation of Distinct Strain Rates on Hydrogen Permeability Properties of Enamel Steel. *20th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2021)*, İstanbul, Türkiye, 10-12 Haziran 2021.

Uzun, R., **Başkaya, Ü.**, Kılıç, Y., Gündüz, O. (2023). Effect of Surface Treatment on Hydrogen Permeability Behavior of Enamel Steel. *25th International Enamellers Congress,* Kyoto, Japan, 08-11 Mayıs 2023.

Ünal, H. İ., **Erten, Ü.**, Zor, S., Gökergil H. M. (2015). Effect of Ni–Co Alloy Coating on Corrosion Behavior of 0.8% C Steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, *51*(4), 600-606.

Zor, S., **Erten, Ü.**, Bingöl, D. (2015). Investigation of the Effect of Physical Conditions of a Coating Bath on the Corrosion Behavior of Zinc Coating Using Response Surface Methodology. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, *51*(2), 305-310.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 2007 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2011-2015 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2013-2014 yılları arasında Çelik Halat ve Tel Sanayi A.Ş. Firması'nda proses geliştirme mühendisi olarak görev yaptı. 2014 yılından beri Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. Ar-Ge Merkezi'nde proje yöneticisi olarak çalışmaktadır.