

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EMAYE KAPLAMAYA UYGUN SACLARDA ÜRETİM PROSES
PARAMETRELERİNİN ŞEKİLLENDİRME PERFORMANSI VE
HİDROJEN GEÇİRGENLİK DİRENCİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ramazan UZUN

DOKTORA TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU

Haziran, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EMAYE KAPLAMAYA UYGUN SACLARDA ÜRETİM PROSES
PARAMETRELERİNİN ŞEKİLLENDİRME PERFORMANSI VE
HİDROJEN GEÇİRGENLİK DİRENCİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ramazan UZUN tarafından hazırlanan tez çalışması 21.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ÜNAL, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serdar SALMAN, Üye

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye

Türk Alman Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Emaye Kaplamaya Uygun Saclarda Üretim Proses Parametrelerinin Şekillendirme Performansı Ve Hidrojen Geçirgenlik Direnci Üzerine Etkilerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ramazan UZUN

İmza



Sevgili Eşim
ve
Canım Çocuklarıma

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleri ile destek olup, görüş ve değerlendirmeleri ile çalışmalarına yön veren değerli danışmanım Prof. Dr. Adem Bakkaloğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında değerli fikirleriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet Ünal ve Prof. Dr. Serdar Salman'a teşekkürü borç bilirim.

Tüm çalışmalarında ilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli yöneticilerim Dr. Oğuz Gündüz ve Yasemin Kılıç'a

Tez aşamasında gerçekleştirdiğim çalışmalarda katkıları olan Ümran Başkaya, Mehmet Bulut Özyiğit, Zafer Çetin ve diğer tüm değerli mesai arkadaşlarıma,

Her zaman her durumda yanımda olan aileme ve hayatı anlamlı kılan sevgili eşim Saliha Uzun'a ve çocuklarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ramazan UZUN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiv
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	5
2 EMAYE KAPLAMA	9
2.1 Emaye Hazırlama İşlemleri	9
2.2 Yüzey Hazırlama İşlemleri.....	10
2.2.1 Mekanik Temizleme	11
2.2.2 Kimyasal Temizleme	11
2.3 Emaye Kaplama Prosesi	12
2.3.1 İki Kat Tek Pişirim	13
2.3.2 İki Kat İki Pişirim	13
2.3.3 Tek Kat Tek Pişirim	14
2.4 Emaye Kaplama Özellikleri	14
2.4.1 Sertlik.....	14
2.4.2 Yapışma.....	14
2.4.3 Termal Şok Direnci	16
2.4.4 Kimyasal Özellik.....	17
2.4.5 Opasite.....	17
2.5 Emaye Kaplama Yöntemleri.....	18
2.5.1 Daldırma	18
2.5.2 Sprey Kaplama.....	19
2.5.3 Dökme.....	19
2.5.4 Elektroforetik Kaplama.....	20
2.5.5 Elektrostatik Toz Kaplama	20

3 EMAYE KAPLANABİLEN METALLER	21
3.1 Dökme Demirler	21
3.2 Alüminyum Alaşımları.....	21
3.3 Çelikler	22
4 EMAYE ÇELİKLERİ VE ÜRETİMİ	23
4.1 Emaye Çeliklerinin Sınıflandırılması	23
4.2 Emaye Çeliklerinin Özellikleri.....	24
4.3 Emaye Çeliği Üretim Süreci	26
4.3.1 Elementlerin Çeliğe Etkileri	30
5 METAL-HİDROJEN TEMEL TEORİSİ	33
5.1 Metal-Hidrojen İlişkisi Genel Tanımı.....	33
5.2 Metallerde Hidrojen Çözünürlüğü.....	33
5.2.1 Hidrojen-Çelik İlişkisi	33
5.2.2 Hidrojen Geçirgenliği.....	34
5.2.3 Çelik İçinde Hidrojenin Difüzyonunu Etkileyen Faktörler.....	39
6 BALIK PULU KUSURU	42
6.1 Balık Pulu Kusuru Nedir?.....	42
6.2 Balık Pulu Kusur Oluşum Mekanizması.....	44
6.3 Balık Pulu Kusur Oluşum Nedenleri	45
6.4 Balık Pulu Kusurunu Önleme Yöntemleri.....	47
6.5 En Yaygın Kullanılan Tuzak Bölgeler	48
7 SAC MALZEMELERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ	51
7.1 Derin Çekme İşlemi	51
7.2 Şekillendirme Analizi.....	52
7.2.1 Şekillendirme Sınır Diyagramlarının Yorumlanması	52
7.2.2 Şekillendirme Sınır Diyagramlarının Oluşurulması	53
8 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
8.1 Kullanılan Malzemeler	57
8.2 Termodinamik Yazılım Simülasyonları	57
8.3 Soğuk Haddeleme Simülasyon Testleri	59
8.4 Tavlama Simülasyon Testleri	59
8.5 Şekillendirme Testleri.....	62
8.6 Hidrojen Geçirgenlik Testleri	66
8.7 Mikroyapı İncelemesi	67
8.8 SEM İncelemeleri.....	68

8.9 Çökelti/İnklüzyon Analizi	69
8.10 Emaye Kaplama Testleri.....	70
9 DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	73
9.1 Üretim Parametrelerinin İçyapı Özellikleri ve Hidrojen Geçirgenlik Ölçümleri ile İlişkilendirilmesi	73
9.2 Hidrojen Geçirgenlik Testi Sonuçları ve Emaye Kaplama Testleri	103
9.3 Endüstriyel Üretim Sonuçların ve Değerlendirilmesi	106
9.4 Hidrojen Geçirgenlik Özelliği ve Şekillendirme Özelliğinin İdeal Olduğu Üretim Parametrelerinin Değerlendirilmesi	119
10 SONUÇ VE ÖNERİLER	121
KAYNAKÇA	125
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	135

SİMGE LİSTESİ

i_A	Anodik Akım
ΔE_x	Bağlanma Enerjisi
D_1	Büyük Eksen (Majör)
C_L	Çıkış H Konsantrasyonu
D_{eff}	Etkin Difüzyon Katsayısı
T_L	Gecikme Süresi
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
C_o	Giriş H Konsantrasyonu
a_H	Hidrojen Aktivitesi
P_{H_2}	Hidrojen Gazı Basıncı
D	Hidrojen Geçirgenlik Katsayısı
t	Hidrojen Geçirgenlik Süresi
J	Hidrojen Akışı
f_H	Hidrojen Konsantrasyonu
D_2	Küçük Eksen (Minör)
$i_{A\infty}$	Sabit Durum Akımı
d	Sac Kalınlığı
R_a	Yüzey Pürüzlülüğü

KISALTMA LİSTESİ

BCC	Body Centered Cubic-Hacim Merkezli Kübik
CAL	Continuous Annealing Line-Sürekli Tavlama Hattı
CCT	Continuous Cooling Transformation-Sürekli Soğuma Diyagramı
EBS	Elektron Geri saçılım Difraksiyonu-Electron Backscatter Diffraction
EK	Conventional Enameling-Klasik Çift Kat Kaplamaya Uygun Çelikler
ED	Direct Enameling-Direkt Emaye Kaplamaya Uygun Çelikler
EDS	Energy Dispersive X-ray spectroscopy-Enerji Dağılım Spektroskopisi
EN	European Standards-Avrupa Standartları
FLD	Forming Limit Diagram-Şekillendirme Sınır Diyagramı
IF	Interstitial Free-Arayer Atomsuz
KAM	Kernel Average Misorientation-Kernel Ortalama Yönlenme Farkı Haritası
LOM	Light Optical Microscopy-Işık Optik Mikroskobu
SEI	Secondary Electron Images-İkincil Elektron Görüntüsü
SEM	Scanning Electron Microscope-Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmission Electron Microscopy- Geçirimli Elektron Mikroskobu
TTT	Time Temperature Transformation-Zaman Sıcaklık Dönüşüm
ULC	Ultra Low Carbon-Çok Düşük Karbonlu
2C2F	Two Coat Two Fire-Çift Kat Çift Pişirim
2C1F	Two Coat One-Fire Çift Kat Tek Pişirim
1C1F	One Coat One Fire-Tek Kat Tek Pişirim

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 12.Yüzyıla ait emaye kaplama örneği [4]	2
Şekil 1.2 Camsı görünümüne sahip frit yüzeyleri [2]	3
Şekil 1.3 Emaye kaplanan ürünlerin görselleri	4
Şekil 2.1 Frit üretimi proses akış şeması	10
Şekil 2.2 Emaye kaplama prosesleri	13
Şekil 2.3 Emaye ve çelik yapışma mekanizması [27]	15
Şekil 2.4 Geleneksel yaş emaye kaplama [35]	19
Şekil 2.5 Elektrostatik toz emaye kaplama uygulaması [38]	20
Şekil 4.1 Elektrostatik toz emaye kaplama uygulaması	24
Şekil 4.2 Demir ve çelik üretim proses akışı	26
Şekil 4.3 Vakum altında gaz giderme prosesi (RH-KTB)	27
Şekil 4.4 Sıcak haddeme, soğuk haddeme ve tavlama prosesleri	29
Şekil 5.1 Metal-gaz hidrojen dengesi (şematik)	35
Şekil 5.2 Çeşitli elementlerin sıvı demir içerisindeki hidrojen çözünürlüğün etkisi	36
Şekil 5.3 Hidrojen geçirgenlik eğrisi	38
Şekil 6.1 Balık pulu kusur oluşum mekanizması	42
Şekil 6.2 Çelik malzemede kalınlık boyunca atomik hidrojen hareketi	43
Şekil 6.3 Balık pulu kusuru yüzey görünümü	43
Şekil 6.4 Çelik fazlarında hidrojen çözünürlüğü	44
Şekil 6.5 Fe-Co metalik yapının oluşumu şematik gösterimi	45
Şekil 6.6 Balık pulu kusur oluşumunu önleyici tuzak bölgeler	49
Şekil 7.1 Derin çekme işlemi [121]	52
Şekil 7.2 Şekillendirme sınır eğrileri- FLD (Forming Limit Diagram)	53
Şekil 7.3 Sac malzemenin üzerine oluşturulan dairesel desenler [124]	54
Şekil 7.4 a) Şekil değiştirme öncesi ve sonrası dairenin görünümü ve b) Mylar bandı [126]	54
Şekil 7.5 Nakajima testi numune görselleri [127]	55
Şekil 7.6 Nakajima kalıbı görseli [127]	56
Şekil 7.7 Örnek FLC diyagramı [127]	56
Şekil 8.1 Sıcaklığa bağlı içyapıda oluşan çökeltiiler	58
Şekil 8.2 Soğuk haddelenmiş numuneler; a) 0,5 mm, b) 1 mm, c) 1,5 mm.	59
Şekil 8.3 a) Gleeble termal simülasyon cihazı test kabini, b) Test numuneleri	60

Şekil 8.4 Tavlama simülasyonu ve Hidrojen geçirgenlik numunesi.....	61
Şekil 8.5 Tavlama simülatöründe uygulanan ısı çevrimler	62
Şekil 8.6 a) Derin çekme cihazı, b) Şekillendirilmiş numune	63
Şekil 8.7 Numunelerin hesaplanan gerinim değerleri.....	65
Şekil 8.8 Hidrojen geçirgenlik test kabini ve numune pozisyonu	66
Şekil 8.9 Parlatma cihazı	67
Şekil 8.10 Optik mikroskop cihazı.....	68
Şekil 8.11 Taramalı elektron mikroskobu cihazı.....	68
Şekil 8.12 İnküzyon tayin cihazında gerçekleştirilen örnek bir analiz.....	69
Şekil 8.13 Toz emaye kaplama kabini.....	70
Şekil 8.14 Kürlleme fırını	70
Şekil 8.15 a) Emaye darbe testi ekipmanı, b) Darbe testi şematik görünümü.	71
Şekil 9.1 2,85 mm sıcak haddelenmiş numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	73
Şekil 9.2 4 mm sıcak haddelenmiş numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	74
Şekil 9.3 Soğuk ezme miktarı ve hidrojen difüzyon katsayısı arasındaki ilişki	75
Şekil 9.4 2,85 mm-%47 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı	75
Şekil 9.5 2,85 mm-%65 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	76
Şekil 9.6 2,85 mm-%82 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	76
Şekil 9.7 4 mm-%63 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	77
Şekil 9.8 4 mm-%75 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	77
Şekil 9.9 4 mm-%88 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu	78
Şekil 9.10 Sıcak haddehane çıkışı alınan numunenin SEM-EDS incelemesi	79
Şekil 9.11 %88 soğuk ezme uygulanan numuneye ait SEM-EDS incelemesi	79
Şekil 9.12 Emaye kaplanmış numuneye ait kesit SEM görüntüsü	80
Şekil 9.13 Emaye kaplanmış numuneye ait kesit SEM/EDS analizi	80
Şekil 9.14 Emaye kaplanmış numuneye ait EDS haritası.....	81
Şekil 9.15 Emaye kaplanmış numuneye ait EDS analizi ve elementlerin çizgi boyunca değişimleri	82
Şekil 9.16 Emaye kaplı çelik numunenin örnek bir GDOES analizi	83

Şekil 9.17 Gleeble termal simülasyon numunelerine ait içyapı görüntüleri	84
Şekil 9.18 Numunelere ait hidrojen geçirgenlik testi sonuçları; a) 1 mm 725°C, b) 1 mm 850°C, c) 1,5 mm 725°C, d) 1,5 mm 850°C.	86
Şekil 9.19 Simülatör numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.	87
Şekil 9.20 Ortalama çökelti boyutu ve alan oranının tavlama sıcaklığına bağlı ilişkisi	90
Şekil 9.21 Deforme olmamış numuneye ait partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması grafiği.....	92
Şekil 9.22 %10 Gerinim uygulanmış numuneye ait partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması grafiği.....	92
Şekil 9.23 %40 Gerinim uygulanmış numuneye ait partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması grafiği.....	93
Şekil 9.24 TiS Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu.....	93
Şekil 9.25 TiAl Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu.....	93
Şekil 9.26 TiN Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu.....	94
Şekil 9.27 Ti ₄ C ₂ S ₂ Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu.....	94
Şekil 9.28 Alümina Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu	94
Şekil 9.29 Gerinim uygulanmamış numunenin (a) 1500x ve (b)15000x büyütmedeki SEM incelemesi.....	94
Şekil 9.30 (a) %10 ve (b) %40 gerinim uygulanan numunelerdeki SEM incelemesi.....	95
Şekil 9.31 Çökeltiye ait SEM-EDS analizi.....	95
Şekil 9.32 EBSD Analizinden Elde Edilen α Fiber Diyagramları.....	97
Şekil 9.33 IPF diyagramları.....	99
Şekil 9.34 KAM diyagramları.....	100
Şekil 9.35 Yönlenme diyagramları.....	102
Şekil 9.36 Toz emaye kaplama ve fırında kürlleme işlemi.....	103
Şekil 9.37 1mm ve 1,5mm toz emaye kaplanmış numuneler	103
Şekil 9.38 Yüzeyinde balık pulu görülen numune	104
Şekil 9.39 Toz emaye kaplanmış numuneler	105
Şekil 9.40 Balık pulu kusuru profilometre ölçümü.....	105
Şekil 9.41 Sıcak ürün numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.....	107
Şekil 9.42 Numunelere ait hidrojen geçirgenlik testi sonuçları	112
Şekil 9.43 Hat numunelerine ait mikroyapı görüntüleri	115

Şekil 9.44 Sarılma ve tavlama sıcaklığına bağlı ortalama çökelti boyutu değişimi	116
Şekil 9.45 Birim alanda bulunan farklı çökeltilerin temsili boyut görünüşleri	117
Şekil 9.46 Alan oranının sarılma ve tavlama sıcaklıklarına bağlı değişimi	118
Şekil 9.47 Farklı kalınlıklardaki numunelere ait FLD diyagramı	119
Şekil 9.48 Farklı tavlama koşullarında elde edilen FLD diyagramı.....	120



TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Frit yapımında kullanılan yaygın oksitler [6]	4
Tablo 2.2 Emaye fırınlama prosesinde meydana gelen reaksiyonlar	16
Tablo 2.3 Emaye kaplama yöntemleri	18
Tablo 4.1 EN 10209 standardı kapsamında belirtilen emaye çelikleri	23
Tablo 5.1 Demir ve düşük karbonlu çeliklerin difüzyon katsayısı [77].....	34
Tablo 6.1 Balık puluna neden olabilecek hidrojen kaynakları [101]	46
Tablo 6.2 Balık pulu kusurunu önlemeye yönelik alınabilecek olası tedbirler ve önlemler [102]	48
Tablo 8.1 Kullanılan IF çeliği kimyasal analiz sonuçları (%).....	57
Tablo 8.2 Emaye kaplama testleri için kullanılan fritin kimyasal bileşimi	71
Tablo 8.3 EN10209 Emaye ve çelik yapışma performansı değerlendirmesi [138]	72
Tablo 9.1 Numune bilgileri ve hidrojen geçirgenlik testi değerleri	85
Tablo 9.2 Numune bilgileri ve hidrojen geçirgenlik değerleri	89
Tablo 9.3 $Ti_4C_2S_2$ çökeltilerinin alan oranı	90
Tablo 9.4 %10 ve %40 gerinim uygulanan numunelerde 1 mm ² alanda bulunan çökelti tipi ve boyut bilgileri.....	91
Tablo 9.5 EBSD Analiz Sonuçları.....	102
Tablo 9.6 $Ti_4C_2S_2$ çökeltilerinin alan oranı	108
Tablo 9.7 Numune bilgileri ve hidrojen difüzyon katsayısı değerleri.....	109
Tablo 9.8 Numune bilgileri ve hidrojen difüzyon katsayısı değerleri.....	110
Tablo 9.9 $Ti_4C_2S_2$ çökeltilerinin alan oranı	115

Emaye Kaplamaya Uygun Saclarda Üretim Proses Parametrelerinin Şekillendirme Performansı ve Hidrojen Geçirgenlik Direnci Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Ramazan UZUN

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU

Bu tezin amacı, çelik üretim proses parametrelerinin emaye çeliklerinin şekillendirme özellikleri ve hidrojen geçirgenlik direnci üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Emaye kaplama uygulamalarına uygun düşük karbonlu çeliklere emaye çelikleri denir. Emaye çelikleri beyaz eşya sektörü başta olmak üzere çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Emaye kaplama işleminde, çelik yüzeye emaye hammaddesi frit çeşitli yöntemlerle malzeme yüzeylerine uygulanır ve ardından yüksek sıcaklıklarda pişirme işleminden geçirilir. Pişirme işleminden sonra geçen sürede kaplama yüzeylerinde bazı kusurlar görülebilir. Balık pulu kusuru, emaye kaplama işlemi sonrasında görülen en yaygın ve zararlı yüzey kusurudur. Kusur, pişirme işleminden sonra soğuma sürecinde emaye ve çelik arayüzüne hidrojen

difüzyonu nedeniyle oluşur. Çelik ve kaplama arayüzünde biriken hidrojen gazı lokal olarak yüksek basınç oluşturur ve kaplamanın yüzeyden atmasına sebep olur.

Çeliğin hidrojen geçirgenlik direnci artırılarak kusur oluşumu önlenabilir. Hidrojen geçirgenlik direnci, kimyasal analiz, sıcak ve soğuk haddeleme parametrelerinin yanı sıra ısıtma işlem parametreleri ile kontrol edilir. Bu parametreler aynı zamanda çeliklerin şekillendirme performansını da etkiler. Bu nedenle, emaye çeliklerinde hem hidrojen geçirgenlik direncini hem de şekillendirme performans gereksinimlerini karşılamak için çelik üretim proses parametrelerinin optimize edilmesi gerekir.

Bu tez çalışmasında, üretim parametrelerinin emaye çeliklerin şekillendirme performansı ve hidrojen geçirgenlik direnci üzerindeki etkilerini incelemek için hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekte çalışmalar yapılmıştır. Tavlama parametreleri, çelik kimyasal analizine bağlı olarak termodinamik denge koşulları analiz edilerek belirlendi. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel simülasyon çalışmaları, soğuk haddeleme miktarının artması, tavlama sıcaklığının düşmesi ve şekillendirme gerinim oranının artmasıyla hidrojen geçirgenlik direncinin iyileştirdiğini göstermiştir. Öte yandan, sıcak haddeleme esnasında uygulanan bobinin sarılma sıcaklığının artması, soğuk haddeleme esnasında uygulanan ezme oranı ve tavlama sıcaklıklarının artması ile şekillendirme özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Son olarak, hidrojen geçirgenlik direnci ve şekillendirme özelliklerini optimum seviyede sağlayacak uygun çelik üretim parametreleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Düşük karbonlu çelikler, hidrojen geçirgenlik direnci, çelik üretim parametreleri, balık pulu

Investigation of Effective Process Parameters on Forming Performance and Hydrogen Permeability Resistance of Enameling Steel

Ramazan UZUN

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU

The aim of this dissertation is to investigate the effects of steel production process parameters on forming properties and hydrogen permeability of enameling steels. Low carbon steels that are suitable for enamel coating applications are called enameling steels. Enameling steels are used in various industries, especially in the white goods industry. In enameling process, steel substrates are coated by various enameling techniques and then baked at high temperatures to cure the coating. Some imperfections can be seen on the coating surfaces after the firing process. Fish scale is the most common and detrimental surface defect that is seen after the enameling process. This defect occurs due to hydrogen diffusion to steel surface during cooling step. Hydrogen gas accumulating at the steel-coating interface pressurizes the coating locally and detaches it from the surface. Therefore, defect formation can be prevented by increasing hydrogen permeability resistance of the steel. Hydrogen permeability resistance is controlled by chemical analysis, hot and cold rolling parameters as well as annealing parameters. These parameters also affect the forming performance of steels. Therefore, steel production parameters

must be balanced to satisfy both hydrogen permeability resistance and forming performance requirements in enameling steels.

In this research, both laboratory and industrial scale studies were performed to examine the effects of production parameters on forming performance and hydrogen permeability resistance of enameling steels. Annealing parameters were determined by analyzing the thermodynamic equilibrium conditions depending on the chemical analysis of the steel. Physical simulation studies showed that hydrogen permeability resistance increases with increase in cold rolling quantity, decrease in annealing temperature and increase in forming strain ratio. On the other hand, improvement in forming properties was observed as coiling temperature, cold rolling ratio and annealing temperatures were increased. Finally, suitable steel production parameters were determined to have hydrogen permeability resistance and forming properties at an optimum level.

Keywords: Low carbon steels, hydrogen permeability resistance, steel production parameters, fish scale.

1.1 Literatür Özeti

Organik olmayan (inorganik) yapıların ergitme ya da fırınlanması (kürlenmesi) ile elde edilen katı camsı malzeme emaye olarak adlandırılmaktadır. Diğer bir ifadeyle emaye; sodyum, lityum, potasyum, baryum, çinko, kalsiyum, magnezyum, stronsiyum gibi elementlere ait oksidik yapıların kullanım alanı ve özelliğine göre alüminyum oksit, zirkonyum dioksit, titanyum dioksit, fosfor penta oksit, flor vb. ihtiva eden borosilikat camın sırçalaştırılıp, kuru (toz) veya yaş (sulu) olarak uygulanan kaplama malzemesidir [1].

Emaye kaplama işlemi bir ya da birkaç kat yapılabilmekte olup bu kaplama hammaddesinin kıymetli taş cam ya da metal yüzeyine uygulanması ile gerçekleştirilir. Kaplama işlemi emaye harmanı içine farklı malzemelerin ilavesi ile olabilmektedir [2]. Metal üzerine bir veya birden fazla oksit içerikli fritler uygulanıp 500-870°C sıcaklık aralığında fırınlanarak camsı görünüme sahip emaye kaplama yüzeyi elde edilmektedir [3].

Emaye kaplamanın ilk kez M.Ö. ikinci yüzyıldan itibaren Akdeniz bölgesinde özellikle eski Mısır ve Kıbrıs'ta uygulandığı bilinmektedir. Özellikle altın madalyon ve amblem gibi takı ya da nesnelerin üzerine dekoratif amaçlı yapılan beyaz, pembe ve yeşil renkli emaye süsleme örnekleri vardır. Bu döneme ait emaye kaplanmış malzemelerin büyük bir kısmı toprak altında kalmış, tahrip olmuş ya da kaybolmuştur. Günümüze kadar ulaşanlar da değişik müzelerde sergilenmektedir. Milattan sonra 5. ve 10. yüzyıllarda Ortadoğu'da, 11. ve 14. yüzyıllarda Hollanda'da Rhine nehri çevresinde ve yine aynı döneme rastlayan 12. ve 17. yüzyıllarda İtalya'da Flourence ve Siena bölgelerinde, Fransa'da Paris yakınlarındaki Limoges bölgesinde kurulan birçok atölye ile sanatsal amaçlı yapılan emaye uygulamaları büyük ölçüde gelişme göstermiştir. 12. yüzyıla ait bir örnek Şekil 1.1'de verilmiştir.

Değerli metallerin sanat amaçlı emaye kaplanması özellikle 18. yüzyılda yaygın olarak uygulama alanı bulmuştur. Buna karşılık değerli metallerin dışındaki diğer objelerin emaye kaplanması konusunda 19. yüzyıl sonuna kadar aynı şekilde gelişme sağlanmamıştır.



Şekil 1.1 12. Yüzyıla ait emaye kaplama örneği [4]

Yüzyıllar boyunca emaye işçiliğinde kat edilen mesafeye bağlı olarak birçok süsleme ve dekoratif amaçlı emaye kaplama tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikler oyuk, pencere, tel ve rölyef kaplama olarak sıralanabilir. Sanayi devrimi ile birlikte emaye kaplama işlemi sanatsal alanda uygulanan zanaat olmaktan çıkarak endüstriyel çapta uygulanan bir kaplama tekniği haline dönüşmüştür [1, 4].

Tüm emayelerin hammaddesi “frit”tir. Emaye kaplama prosesinde kaplama aşamasında malzeme yüzeyine uygulanan maddeler istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli bir ölçüde spesifik olarak hazırlanmış olan fritlerden oluşur. Frit bileşimlerinin ve harmanlarının hazırlanmasında kullanılan hammaddeler, katkıları inorganik kökenli olup plastik, boya ve diğer solventler ile petrolden elde edilen organik kökenli yapılar bulunmamaktadır. Frit bileşiminde bulunan maddelerden yer kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle organik bazlı maddeler ile kıyaslandığında üretilmeleri çok daha az maliyetlidir. Öte yandan bu malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen yüzey uygulamalarında çok yüksek kaliteli bir emaye kaplama yüzeyi elde edilir. Şekil 1.2’de frit yüzey görünümü verilmiştir.



Şekil 1.2 Camsı görünüme sahip frit yüzeyleri [2]

Fritler, basit oksit ve tuzların 1000°C ile 1500°C arasındaki sıcaklıklarda bir karışım oluşturmak üzere birlikte ergitildiği ve daha sonra camsı granüller veya pullara çevrilmesi amacıyla soğutulmasıyla oluşur [5].

Frit yapımında kullanılan hammaddeler dört ana gruba ayrılabilir: refrakterler, flakslar, opaklaştırıcılar, yapıştırıcı oksitler [5].

Refrakterler, sertlik, ısı dayanımı ve amorf yapı kazandırma özelliklerine sahiptir. Camsı emaye matrisi, flukslar, esas olarak camı oluşturmak ve camın ergime sıcaklığını düşürmek için refrakterlerle reaksiyona girmek için kullanılan alkali oksitlerdir. Emayeye tipik opak görünümlerini vermek için kalay oksit ve antimon bileşikleri gibi opaklaştırıcılar kullanılır. Tablo 1.1'de fritleri oluşturan yaygın oksitlerin bazı örneklerini göstermektedir.

Seramik malzemeler sınıfında bulunan frit üretiminde ergimiş ürün direkt olarak soğuk suya dökülür. Emaye friti üretiminde ise içinden soğuk su geçen silindirler arasında soğuyarak amorf yapıya geçer [6]. Emaye hammaddesi olan fritin sac malzeme yüzeyine yaş veya kuru bir yöntemle uygulanması sonucu belirli bir sıcaklıkta (780-860°C) fırınlanarak soğutma sonrası emaye kaplanmış nihai ürün elde edilmektedir [7].

Tablo 1.1 Frit yapımında kullanılan yaygın oksitler [6]

Maddeler	Bileşim	Görevi
Refrakter Bileşenler	SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3	Cam oluşturuucu oksit, kimyasal direnci ve viskoziteyi artırır, genleşme katsayısını azaltır.
Akıcılık Sağlayan Bileşenler (Flaks)	B_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , ZnO	Camsı matrisi üretir ve yüzey sertliğini artırır. Alkali bileşenler, camın yumuşama sıcaklığını ve genleşme katsayısını düşürür.
Opaklaştırıcılar	ZrO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5	Opaklaştırıcı görevi görür ve asitlere karşı direnci artırır. Renk kararlılığını artırır ancak kimyasal direnci azaltır.
Yapıştırıcı Oksitler	CoO , NiO , CuO	Kimyasal redoks reaksiyonu oluşumu, emayenin metal yüzeye yapışması.

Emaye kaplama işlemi su ısıtıcıları, büyük su tankları, fırın, mutfak gereçleri, silolar, tanklar, kimyasal reaktörler ve çevre koruyucu ekipmanların üretiminde kullanılmaktadır [8,9]. Emaye kaplanan örnek ürünler Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Emaye kaplanan ürünlerin görselleri

Emaye kaplama sonrası sorunsuz bir yüzey eldesi için kaplamaya uygulanan ön yüzey işlemleri (temizleme, kurulama, asitleme, kumlama vb.), kullanılan frit karakteristiği ve doğru sac malzeme kullanımı önem arz etmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Emaye kaplama prosesinde kullanılan çeliklerin pilot ölçekli ve endüstriyel olarak çelik üretim proses parametrelerinin şekillendirme özelliği ve hidrojen geçirgenlik özelliği üzerindeki etkilerinin araştırılması ve belirlenen etkileşimler doğrultusunda optimize edilmesi bu tezin ana amacıdır. Çalışmada emaye çelikleri ürün ailesi içinde en tipik bir kalite seçilerek bu kalite üzerinden çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Emaye çelikleri, kaynaklanabilir, farklı proses şartlarında kalıcı özelliklere sahip, yüzeyde bakteri gelişimini engelleyen, gıda ile etkileşime girmeyen, korozyona ve kimyasallara dayanıklı, sürtünmeye ve çizilmeye dayanıklı, geri kazanım oranı %100 olan çeliklerdir [10].

Endüstriyel uygulamalarda çelik malzemelerde emaye kaplama işlemi sonrası yüzeyde meydana gelen kusurların başlıca nedenleri; emayelemeye uygun olmayan çelik kullanımı, frit karakteristiği, pişirme fırını atmosferindeki nem, yetersiz kurutma, emaye kaplama tabakasının kalınlığı ve ürün nakliye koşullarıdır. Özellikle emaye kaplama işlemine uygun çeliklerde emaye kaplama sonrası çelik içyapı özelliklerine bağlı olarak balık pulu (fish scale) ve gaz çıkışı kaynaklı yüzeysel kusurlar meydana gelebilmektedir. Emaye kaplama prosesinde pişirme işlemi sonrası hidrojenin yüzeye difüze olmasına bağlı olarak oluşan kusurların önlenmesi emaye çeliğinin içyapıda hidrojen geçirgenlik direncine bağlıdır. Çelik içyapısında atomsal hidrojenin difüzyonunun etkisiyle malzeme özelliklerinde değişkenlikler oluşabilmektedir. Emayelemeye uygun çeliklerde hidrojenin içyapıdaki hareketliliğinin kontrol edilmesi ve önlenmesi kusur oluşmaması açısından kritik bir öneme sahiptir. Hidrojen geçirgenlik direnci yüksek bir emaye çeliği tasarımında şekillendirme özelliklerini olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde proses parametrelerinin uygulanması önem arz etmektedir.

1.3 Hipotez

Emayeleme prosesin girdi hammaddesi olan fritin sac yüzeyine uygulanması yaşı veya kuru olup kaplama sonrası fırınlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Emaye kaplama uygulanan çelik malzemenin bu işleme uygun olabilmesi için mekanik özelliklerinin ve yüzey özelliklerinin yanı sıra hidrojen geçirgenlik direncinin de belirli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir.

Yapılan detaylı literatür araştırmalarında emaye çeliğinin niteliğini belirleyen hidrojen geçirgenlik direncinin tespit edilmesi ve çelik üretim proses parametreleriyle ilişkilendirilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışmanın mevcut olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar incelendiğinde bütünsel bakış açısıyla üretim parametrelerinin etkilerinin incelenmediği tekil olarak bazı etkilerin incelendiği ve çalışmaların sonuçları irdelendiğinde bazı tutarsızlıkların olduğu görülmüştür.

Örneğin, Fabian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada emaye çeliğinde ferrit tane boyutunun hidrojen geçirgenlik özelliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir [11]. Bu doktora tezi kapsamında yapılan çalışmalarda ise özellikle tavlama sıcaklığının azaltılmasına bağlı tane boyutunun küçüldüğü ve içyapıda hidrojenin geçişine engel teşkil eden tane sınırı sayısının arttığı görülmüştür. Bu sayede hidrojen geçirgenlik direncinin iyileştiği ve tane boyutunun çok etkili olduğu tespit edilmiştir.

Chun ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı tavlama parametrelerine göre karbür, nitrür ve diğer çökeltilerin boyutlarının değiştiğini ve bu durumun çökeltilerin hacim oranını değiştirdiği için hidrojen geçirgenlik özelliğini etkilediğini belirtilmişlerdir [12]. Çalışma kapsamında TEM cihazında farklı numunelerden isteğe bağlı çökeltiler seçilerek belirlenen çökeltilerin boyutları gösterilmiş fakat net olarak hacim oranı ve hidrojen geçirgenlik özelliği ile ilişkisi belirtilmemiştir. Bu doktora tez çalışması kapsamında ise farklı tavlama koşullarında test edilen numunelerin operatör etkisinden bağımsız olarak tüm inklüzyon ve çökeltilerin birim alandaki tip, boyut, adet ve dağılımları SEM tabanlı otomatik inklüzyon tayin cihazında ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde tek başına çökelti boyut ve adetinin değil birim alandaki çökelti alan oranı hesabına göre değerlendirme yapılmasının daha doğru olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan diğ er bir çalışmada ise içyapıdaki ortalama karbür boyutunun $<2 \mu\text{m}$ atında olduğu durumlarda hidrojen geçirgenlik direncine etkisinin olmadığı belirtilmiştir [13]. Tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen bulgularda ise özellikle soğuk şekillendirme işleminde karbür, nitrür ve diğ er ikincil fazlarda meydana gelen kırılmalardan dolayı $0-1 \mu\text{m}$ boyutlarında miktarın deformasyon sonrası arttığı ve hidrojen geçirgenlik performansını önemli derecede etkilediği tespit edilmiştir.

Yukarıda  rnek olarak verilen konuların netleştirilmesi ve daha önce incelenmeyen hidrojen geçirgenlik direnci üzerinde etkili parametrelerin yansımasının ortaya konulması bu doktora tezi çalışmasının amaçlarından biridir. Ayrıca  elik üretim proses parametreleri ve nihai ürün kullanıcısının yaptığı işlemlerin etkilerini içerek şekilde bütünsel bir bakış açısıyla incelenmesidir.

Çeliğin  retim prosesleri olan sıcak haddeme, soğuk haddeme, tavlama sonrası nihai ürün olarak şekillendirilmesi ve emaye kaplamaya tabi tutulması ile içyapıda farklılıklar meydana gelmektedir. Emaye  eliklerinde önemli bir nitelik olan ve kusur oluşumunu önleyen hidrojen geçirgenlik değerinin  elik üretim prosesleri, şekillendirme işlemleri ve kaplama işlemleri aşamasında analiz edilmesi, değişen  elik içyapı özelliklerine bağlı olarak bu değerin değişiminin belirlenmesi ve proses parametreleri ile aralarında ilişki kurularak toz emaye kaplama performansının belirlenmesi bu tezin yenilikçi yönlerinin ana hatlarını oluşurmaktadır.

Demir  elik, beyaz eşya ve emaye sektörlerinin ortak amacı olan kaplama kalitesi yüksek ürün elde edilmesi kapsamında çeliğin gerek kendi üretim proseslerinde gerek son kullanıcı imalat proseslerinde tabi tutulduğu işlemler sonucu hidrojen geçirgenlik değeri üzerine etkili parametreleri belirlemek emayelemeye uygun çeliklerin tasarlanması ve niteliğinin artırılması açısından da önem arz etmektedir. Mevcut durumda 2013 yılında yayınlanmış EN10209 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun  elik standardında hidrojen geçirgenlik ölçümü tariflenmiştir. Ancak bu testin gerçekleştirilmesi esnasında kanserojen ve mutajen kimyasal madde kullanımından dolayı problem oluşturduğu için tercih edilmemektedir.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilebilmesi için öncelikle hidrojen geçirgenliğinin istenilen hassasiyette ölçebilecek metot ve yöntemler araştırılmıştır. Bu ölçümü yapabilecek uygun bir cihaz belirlenmiş ve temin edilmiştir. Sac malzemeler için uygun ölçüm prosedürleri oluşturulmuş kritik hidrojen geçirgenlik değerleri belirlenmiştir.

Günümüzde rakip çelik üreticileri emaye çeliğini kullanan sektörlerin beklentilerine göre çalışmalar gerçekleştirmekte olup ürün özelliklerini ve niteliğini artırmaktadır. Beyaz eşya sektörüne yerli emaye çeliği temin eden Erdemir'in ürün niteliğini artırıcı özellikleri sağlayacak bu tezin gerçekleştirmesi rekabetçi yapının artırılması açısından önemlidir. Türkiye'de demir çelik sektöründe bu konuda ilk kez çalışılacak bu tez çalışmasının ülkemizde gerçekleştirilmesi önem arz etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde hem tekniğin hem de elde edilecek bilgi birikiminin ülkemizde kalması önemli bir kazanımdır.

Emaye kaplamaya uygun çeliklerde hidrojen geçirgenlik direncinin artırılması çelik içyapısında bulunan ikincil fazlara ve dağılımına bağlı olarak farklılık göstermektedir. İnklüzyonların tip, boyut, adet ve dağılımları hidrojen geçirgenlik özelliğini etkilemektedir.

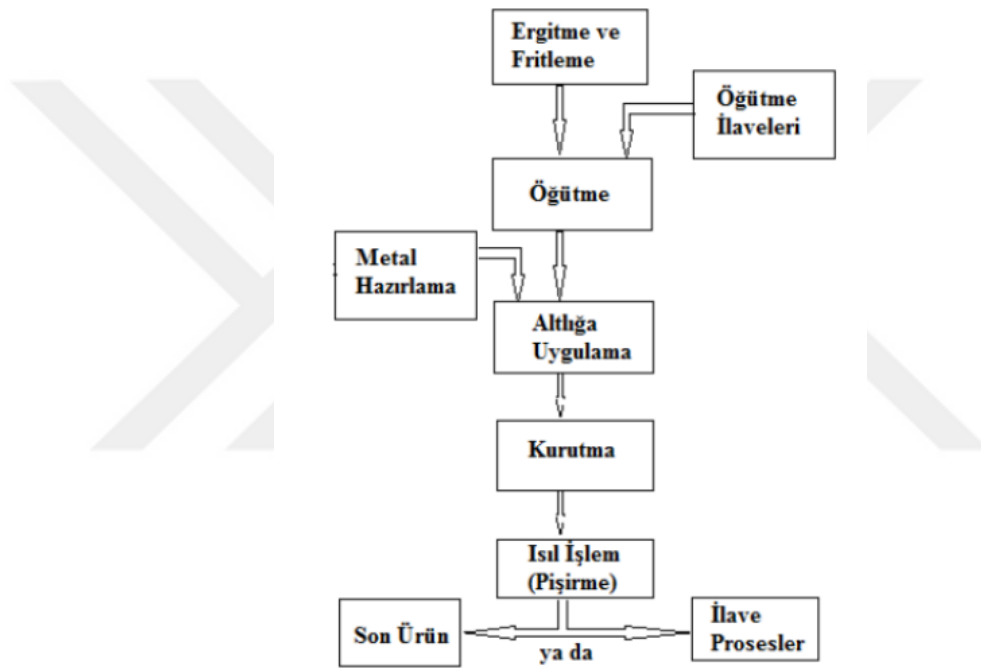
Çelik malzeme de sıcak haddeleme sarılma sıcaklığı, soğuk haddeleme ezme miktarı, tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi hidrojen geçirgenlik değerini etkileyen en önemli faktörlerdir [14-16].

Erdemir üretim hatlarında ve deneysel simülatörler vasıtasıyla yapılan testlerde hidrojen geçirgenlik direnci ile şekillendirme performansını azaltıcı veya artırıcı etkide bulunan proses parametrelerinin optimize edilmesi hedeflenmiştir.

2.1 Emaye Hazırlama İşlemleri

Emaye frit bileşimine göre hesaplanan hammaddeler uygun ölçülerde tartılır. Önce kırma işlemi gerçekleştirilip akabinde değirmenlerde seramik bilyalarla öğütme işlemi yapılır. Kuru olarak öğütme işlemi gerçekleştirilir. Pota veya sürekli üretim fırınlarında ergitme yapılır. Elde edilen cam suya dökülerek ani soğutulur. Hızlı soğutma frit öğütme işlemini kolaylaştırmaktadır. Sürekli üretimlerde sıcak cam su soğutmalı merdanelerden geçirilir ve ince lamel şeklinde frit elde edilir veya tekrar suya dökülür. Kuru öğütme; metal yüzeye fritin pudralama yöntemi ile uygulanması için frit seramik değirmenlerde 200 Mesh (74 μm) altına kuru olarak öğütülür. Yaş öğütme; metal yüzeye emayenin püskürtme veya daldırma yöntemi ile kaplanması için yapılan öğütmedir. Bu işlemler sonrası metal altlık hazırlanır ve emaye yüzeye uygulanır, kurutma ve pişirme işlemleri ile üretim tamamlanabilir veya ilave işlemlere geçilir. Emaye hammaddeleri ergitme ve camlaştırılarak frit yapılır. Değirmen vasıtasıyla öğütme işlemi gerçekleştirilmiş olan toz formuna getirilmiş hammaddelerin özel olarak hazırlanmış bir kompozisyona göre tartılıp karıştırıldıktan sonra ergitilmesi ve sonrası yüksek bir soğutma hızı uygulanarak soğutulması sonucunda oluşan SiO_2 esaslı ara ürüne frit denmektedir [17]. Emaye kaplama prosesinde girdi hammaddesi olarak kullanılan fritin öğütme işlemi bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilmektedir. Silindirik bir forma sahip olan çelik gövdeli bilyeli değirmenler içinde değişik çaplarda bilyeler kullanılmakta olup bu gövdenin 360° kendi ekseninde çevrilmesi ile toz malzemenin istenen tane boyutlarına küçültülmesi sağlanır. Bilyeli değirmenin iç kısmında bulunan malzemenin, bilyalara karşı aşınmaya dirençli ve emaye hammaddesinin yapısını bozmayacak kimyasal özelliği sağlaması beklenmektedir. Bu özellikleri göstermesi amacıyla değirmenin iç bünyesi özel tuğlalar kullanılarak örülmüştür. Aşınmanın minimize edilmesi amacıyla bilyalar ile değirmenin iç kısmı aynı malzeme yapısına sahip olmalıdır.

Değirmenlerin çalışma hızı ve bilya boyutları emaye hammaddesinde istenen tane boyutunun sağlanması açısından çok kritik öneme sahip olan parametrelerdir. Frit ve diğer ilgili ilaveler hesaplanan miktarlarda tartılarak hazırlanır ve değirmene şarj edilir. Doldurulan bu fritin yarısı değirmenin içine eklendikten sonra kuvars ile kil ilave edilir. Bu aşamada, tuzlar ve kimyasal maddelerde eklendikten sonra frit hammaddesinin diğer kalan yarısı eklenir ardından su eklenir. Belirli bir süre karıştırma yapılır ve bu işlem bittikten sonra emaye talep edilen tane boyutlarına elekler vasıtasıyla ayrılır [18]. Frit üretimi proses akış şeması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Frit üretimi proses akış şeması

2.2. Yüzey Hazırlama İşlemleri

Emaye kaplama sonrası kusursuz ve yüksek yüzey kalitesi eldesi açısından emaye kaplanacak yüzeyin temiz olması büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda yüzeyde kesinlikle yağ ve kir gibi kalıntılar bulunmaması gerekmektedir. Bu kalıntıların giderilmesi için yüzey hassas bir şekilde temizlenmelidir. Yağlar, proses kaynaklı oluşan yüzeye yapışan tozlar, dokunma kaynaklı oluşan el izi gibi kirliliğe neden olabilecek etmenlerin yüzeyden arındırılması amacıyla yüzey temizleme işlemleri gerçekleştirilerek kimyasal, sıcaklık, mekanik ve süre parametreleri ile kontrol edilmelidir.

2.2.1 Mekanik Temizleme

Emaye kaplama öncesi yüzeye uygulanan en eski mekanik temizleme uygulamalarından biri yüzeyin zımpara kullanılarak temizlenmesidir. Bu sayede hem yüzeyin temizlenmesi hem de yapışma performansı açısından daha pürüzlü bir yüzey eldesi mümkün olabilmektedir. Üretim tonajlarının ve miktarlarının düşük olduğu o dönemlerde yüzey zımparalama işlemi yaygın olarak kullanılmış fakat üretim miktarlarındaki artış ile birlikte çok ekonomik olmadığı için alternatif yüzey uygulama yöntemlerine geçilmiştir. Emaye kaplanacak yüzeyler için uygulanan diğer bir yöntem ise kaplama öncesi malzemenin belirli bir sıcaklık (550-600°C) aralığında tavlama işlemine tabi tutulmasıdır. Uygulanan bu ısıl çevrim sayesinde malzeme yüzeyi organik kirlilik ve yağlardan arındırılırken aynı zamanda malzeme geriliminde meydana gelen azalma nedeniyle tufallenme oluşumu önlenabilmektedir [19].

Yüzeyden oksit yapılarının giderilmesi ve yüzeyin aktifleştirilmesi amacıyla yüzeye uygulanan fiziksel işlemlerden biri de kumlamadır. Tercihe bağlı olarak uygulanabilmektedir. Belirli bir tane boyutu, basınç ve süre ile kontrol edilerek istenen yüzey özelliği sağlanmaktadır. Güncel emaye teknolojilerinde ve üretim tesislerinde mekanik yüzey temizleme yerine kimyasal temizleme uygulamaları gerçekleştirilmektedir.

2.2.2 Kimyasal Temizleme

Emaye kaplama öncesi kimyasal yüzey temizleme işlemi çeşitli alkali metallere ait karbonatlar, sülfatlar, fosfatlar, silikatlar ve yüzey aktif maddeler kullanılarak hazırlanan yağ alma bileşimleri ile gerçekleştirilir. Yağ alma işlemi 60-65°C sıcaklık aralığında alkali yüzey temizleme ajanları kullanılarak yüzeye püskürtme veya daldırma metotlarından biri uygulanarak yapılabilmektedir. Alkali yağ banyolarında sodyum fosfat, sodyum silikat, sodyum karbonat çözeltileri bulunmaktadır. Tercihe bağlı olarak soğuk veya sıcak su ile yüzey temizleme uygulaması sonrası yüzeyde alkali kalıntısı kalmaması için yüzeyi durulama işlemi gerçekleştirilmektedir [19]. Emaye kaplama öncesinde altlık malzemede istenen yüzey pürüzlülüğü eldesi için genel olarak sülfürik asit kullanılarak hazırlanan asit banyosuna daldırma yapılmaktadır. HCl, H₂SO₄, HNO₃ gibi asitler ile uygulama yapılmaktadır.

Asitleme işleminin akabinde durulama ve kurutma işlemlerinin ardından yüzey emaye kaplamaya işlemine uygun hale gelmektedir. Nötralizasyon, fosfatlama işleminde (tercihe bağlı) %0,5'lik soda çözeltisi ya da soda boraks karışımı ile gerçekleştirilir. Tablo 2.1'de yüzey temizleme banyolarına ait proses sırası ve süreleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Tablo 2.1 Yüzey temizleme banyoları

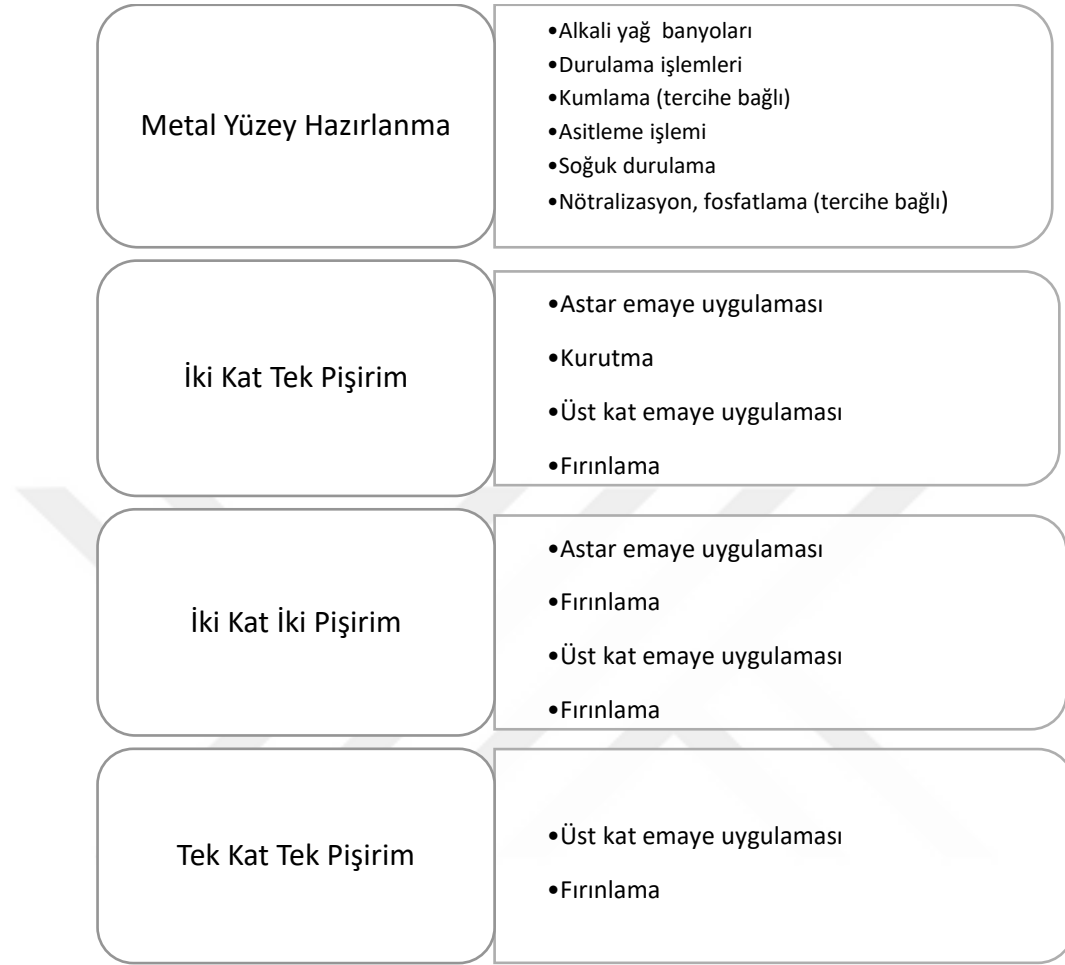
Sıra No	Yüzey Temizleme İşlemi	Süre (dk.)
1	Sıcak Alkali Yağ Alma	10
2	Sıcak Su Yıkama	3-5
3	Soğuk Su Yıkama	3
4	Asit Banyosu (H ₂ SO ₄)	10
5	Soğuk Su Yıkama	3
6	Nötralizasyon	3
7	Kurutma	3-5

2.3 Emaye Kaplama Prosesi

Emaye kaplama prosesinde kuru (toz) ya da yağ olmak üzere iki şekilde kaplama uygulanmaktadır. Ürünün kullanım yeri, kullanılan altlık sacın ve fritin özellikleri, uygulama metodu ve ekonomik mali boyutu göz önünde bulundurularak kaplama tekniği belirlenmektedir.

Emaye kaplama yöntemleri ile kaplama prosesi öncesinde yüzey hazırlama adımları Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Çelik malzemelerin emaye kaplama prosesinde fırınlama (kürleme) sıcaklıkları 830-850°C seviyelerinde olup fırınlama süreleri ise 3-10 dk aralığında değişkenlik gösterebilmektedir. Belirtilen bu parametreler emaye hammaddesinin kimyasal kompozisyonuna bağlı farklılık göstermekle birlikte altlık malzemenin ve emaye kaplama sonrası yüzey kalite testlerinin değerlendirme kriterlerine göre oluşturulmaktadır. İki kat tek pişirim, iki kat iki pişirim, tek kat tek pişirim olmak üzere 3 farklı şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Sektörde siyah renkli emayelerin daha yaygın kullanımı olmakla birlikte genelde tek kat tek pişirim olarak uygulanmaktadır. Beyaz renkli

olanlar ise çift kat tek pişirim olarak uygulanırlar. Emaye kaplama yöntemleri ve uygulamaları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Emaye kaplama prosesleri

2.3.1 İki Kat Tek Pişirim

En baz teknik olan bu yöntemde gayet basit bir şekilde uygulama gerçekleştirilmekte olup gerek malzemedan gerek enerji açısından sağlanan tasarrufla birlikte çevre kirliliği azaltılarak maliyetleri düşürme fırsatı sağlanmıştır. Bu uygulamada astar kat ayrıca fırınlanmadan sadece kurutularak sert bir tabaka eldesi sonrası ikinci katın uygulanması ve fırınlanması ile işlem tamamlanır [20].

2.3.2 İki Kat İki Pişirim

Bu uygulamada iki kez fırınlama işlemi gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada kuvvetli bir yapışma performansı sağlanması amacıyla ilk kat (astar) uygulaması gerçekleştirilerek pişirme yapılır. İkinci aşamada ise daha çok yüzey görünümüne

yönelik istenen farklı renk ve dekoratif özelliklerin sağlanması amacıyla üst kat emaye kaplama işlemi gerçekleştirilerek pişirme yapılır [20].

2.3.3 Tek Kat Tek Pişirim

Bu uygulamada astar kat kaplama yapılmamaktadır. Yalnız üst kat uygulanarak emaye kaplanır ve pişirme yapılarak nihai ürün elde edilir. Bu uygulamada en kritik husus yüksek yapışma performansı sağlanması için tek kat olarak uygulanacak emaye hammaddesinin bileşiminin buna uygun belirlenmesi gerekmektedir [20].

2.4 Emaye Kaplama Özellikleri

2.4.1 Sertlik

Emaye kaplamalar, camı yapısından dolayı yüksek bir sertlik (450 HV' ye kadar) gösterir. Bu nedenle mekanik etkilerden kaynaklanan bozulmalara dayanabilirler. Sertlikleri katkı maddelerinin eklenmesiyle büyük ölçüde geliştirilebilir [21]. Emayelerin camı yapısı hem olumlu hem de olumsuz bir rol oynar. Çünkü mekanik şoka karşı düşük direncin ana nedenidir. Çatlakların oluşumu mekanik eylemlerden sonra kaplamanın korunması için çok zararlı olabilir. Düşük mekanik özelliklerine rağmen, emaye kaplamalar arayüzeydeki güçlü kimyasal bağlardan dolayı çatlak oluşumu veya emaye pullarının ayrılması olmadan belirli miktarda bükülme ve kaplama işlemine tabi tutulabilir [21].

2.4.2 Yapışma

Emaye sektöründe yaygın olarak elektrostatik toz emaye kaplama işlemi ile kullanılır. Emaye yapışması mekanik, fiziksel ve kimyasal olmak üzere üç temel mekanizma ile gerçekleşir.

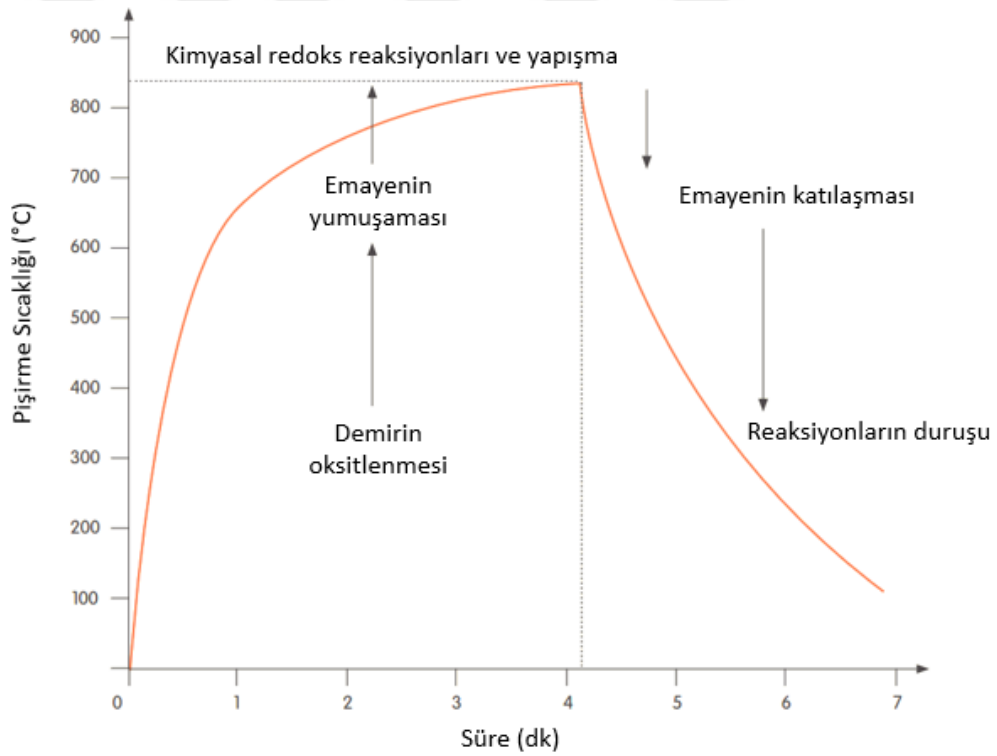
Mekanik yapışma çelik yüzeyinde oluşturulan mikro pürüzlülük ile fiziksel yapışma moleküller arası çekim kuvvetinin (Van Der Waals kuvvetleri) etkisi ile gerçekleşir [22]. Emaye yapışmasının en baz mekanizması kimyasal yapışmadır. Arayüzeyde oluşan oksit yapılarının cam içerikli yapı içerisinde çözünmesi ile meydana gelir. İdeal bir yapışma için çelik ve emaye arayüzeyi oksit bileşenleri ile doymuş olmalıdır.

Pişirme işlemi emaye reaksiyonlarının gerçekleştirildiği, kaplama sonrası emaye özelliklerini de belirleyen en önemli safhadır. Bu sırada demir oksitlenerek cam

fazında çözünür. Emaye yapışması oksitlenen demir çok güçlü hale gelir. Pişirme sıcaklığının düşük olması durumunda oksitler çözünmez, yüksek olması halinde ise kimyasal reaksiyonların dengesi bozulur ve zayıf bir yapışma gerçekleşir. Kaplama arzu edilen emaye özelliklerine göre tek, çift kat ya da üç kat olabilmektedir.

Pişirme işlemi de kaplama adedine göre tek ya da iki kez uygulanabilir [23-24]. Optimum şartlarda pişirilen emaye, kaplanacak çelik yüzeyi ile reaksiyona girerek demir ile kompozit bir malzeme oluşturur. Bu sayede emaye malzemesi ile çelik arasında ayrılması neredeyse imkânsız mükemmel bir yapışma sağlanır [25-26].

Emaye kaplama prosesinde çelik ve emaye yapışması pişirme sürecindeki reaksiyonlar ve ısıtma çevrimi ile sağlanmaktadır. Emaye kaplama sonrası pişirme sürecinde meydana gelen olaylar Şekil 2.3'te ki ısıtma çevriminde gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Emaye ve çelik yapışma mekanizması [27]

Sıcaklığa bağlı olarak pişirme işlemi 4 aşamada ele alındığında sırasıyla şu şekilde gerçekleşmektedir [27].

- 550 °C'ye kadar nem (H₂O) ve hava içindeki O₂ gözenekli emaye tabakası içerisine nüfuz eder ve çeliğin oksitlenmesine neden olur. Emaye/çelik arayüzeyinde demir oksit tabakası oluşur.

- ii. 550°C- 830°C'de emaye tabakasında yumuşa meydana gelir ve demir oksit tabakası emaye içerisinde çözünür.
- iii. 850°C' de arayüzeyde (emaye içindeki metal oksitler, arayüzeydeki demir oksit kimyasal redoks reaksiyonları meydana gelir. Fe-Co alaşımları çökelir. Yapışma bu aşamada oluşur.
- iv. Soğuma esnasında emaye kaplama katılaşır. Sıcaklık düşüşü ile beraber hidrojen çözünürlüğü azalır. Reaksiyonlar durur.

Emaye fırınlama prosesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve redoks tepkimeleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Emaye fırınlama prosesinde meydana gelen reaksiyonlar

Oksidasyon reaksiyonları: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO}$ $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$		İndirgenme reaksiyonları: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$ $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$ Oksidasyon reaksiyonları: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}_s^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Fe}_s^{2+} \rightarrow \text{Fe}_s^{3+} + \text{e}^-$ $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$

2.4.3 Termal Şok Direnci

Emaye kaplamalar, yüksek sıcaklıklara, doğrudan alevlerle temasa kolayca dayanabilir ve esas olarak matrislerinin camsı yapısı sayesinde termal şok koşullarına uygundur. Sıcaklık farkı fazla olan ortamlarda kullanılan malzemeler

için termal şok direnci çok kritik bir öneme sahiptir. Tüm emayeler 400°C'ye kadar olan sıcaklıklara kadar dayanıklıdır. Uzun süredir tava ve kullanım eşyaları üretmek için kullanılmaktadır. Dikkate alınması gereken bir diğer önemli husus, emayelerin yanmaz özelliği olup soba üretiminde de kullanılmasıdır. Yangın durumunda, emayeler içinde zehirli gazlar salmaz. Metro istasyon panelleri, yolcu gemileri, galeri kaplamalarında kullanılmakta olup yangının yayılmasını sınırlamaktadır [28]. Genleşme katsayısı, kaplama kalınlığı ve sıcaklık farkı termal şok direncini etkilemektedir. Termal şok direnci yüksek olan emayelerde genleşme katsayısının düşük olduğu görülmektedir. Astar kat emayenin genleşme katsayısının ikinci kat kaplamadan fazla olması termal şok direncine pozitif yönde katkıda bulunmaktadır. Emaye kaplama kalınlığı azaldıkça termal şok direnci artmaktadır [28].

2.4.4 Kimyasal Özellik

Emaye kaplamalar genellikle kimyasal maddelere karşı yüksek bir direnç gösterir, ancak bu direncin derecesi büyük ölçüde formüle edildikleri uygulama amacına bağlıdır. Emaye kaplanmış bu ürünler kullanım yerlerine göre farklı pH içeren ortamlarda bazik veya asidik şartlarda kullanılabilir. Bu nedenle kaplama yüzeyinde çeşitli nedenlerden dolayı rengin gitmesi, aşınma oluşumu, incelleme meydana gelmesi ve yüzey özelliklerinde değişkenlikler oluşması gibi durumlar görülebilmektedir [29]. Genel olarak emayelerin çoğu çözücüye, aside ve nötr çözeltilere karşı dayanım sağlarken florür içeren çözeltiler ve güçlü alkali kaynama çözeltileri (pH>12) tarafından kolayca saldırıya uğrarlar. Çözücülere karşı olan bu dirençleri agresif deterjanlarla temizlik yapılan istasyonlar, metrolardaki yol işaretleri ve mimari panellerin bulunduğu ortamlarda kullanımına imkân sağlamaktadır [6]. ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 ve CaO asit dayanımını artırıcı yönde SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO alkali direncini artıran bileşiklerdir [30].

Emaye kaplamalar, UV radyasyonuna ve kimyasal maddelere maruz kalmaktan sınırlı olarak etkilendikleri için mükemmel mühendislik özellikleri gösterirler ve kaplanan alt tabakayı korozyona karşı iyi korurlar [31].

2.4.5 Opasite

Titanyum oksit, zirkonyum oksit, manganez oksit, antimon bileşikleri ve florit opaklaştırıcı olarak kullanılır. Bu maddeler saydam olmayan opak emaye yüzeyi

sağlarlar. Beyaz emayede kullanılan diğer bir frit hammaddesi de titanyum bazlı opaklaştırıcı malzemedir. Bu malzemenin önemli bir özelliği de emayede asitlere karşı yüksek dayanım sağlamasıdır [32].

2.5 Emaye Kaplama Yöntemleri

Emaye kaplama yaş ve kuru olmak üzere 2 tipte uygulanır [33]. Emaye kaplama teknikleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3 Emaye kaplama yöntemleri

Uygulama	Kaplama Metodu
Yaş Emaye Kaplama	Daldırma
	Sprey kaplama
	Dökme
	Elektroforetik Kaplama
Kuru Emaye Kaplama	Elektrostatik toz kaplama

2.5.1 Daldırma

Kaplanacak malzemenin emaye banyosu içine daldırılıp çıkarılması ile gerçekleşir. Emaye banyosu bir tank içinde bulundurulur. Daldırma işleminden sonra yüzeyde kalan aşırı emaye malzemesinin yeniden akararak banyoya dönmesi için malzeme belirli hız ve açıda banyodan alınır. Karışımındaki ilavelerin etkisiyle hazırlanan kıvama göre altlık yüzeyine biraz süspansiyon yapışır. Kurumaya bırakılan parça son olarak fırınlanır.

Daldırma yöntemi, baca boruları, çamaşır makinesi sepetleri ve kazanlar gibi büyük ürünlere zemin emaye uygulamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Daldırma yöntemi, ürünü emaye içeren bir tanka daldırmaktan ve fazla emayeyi serbestçe boşaltmak için kontrollü bir hızda çıkartarak gerçekleştirilir [5].

2.5.2 Sprey Kaplama

Çeliğin emayelenmesi için en eski uygulama tekniklerinden biri püskürtme tekniği ile temsil edilmektedir. Sıvı emayenin parça yüzeyine sıkıştırılmış hava kullanılarak bir püskürtme tabancası ile yapıştırılma yöntemidir. Manuel ya da otomatik olarak uygulanabilir. Yöntemin prensibi sıvı emayenin yüksek hızda hava ile atomize hale getirilerek istenilen yöne doğru püskürtülmesidir. Bu durumda frit hava basınçlı tabanca ile püskürtülür ve kaplanacak parçaya uygulanır. Bulamaç partikülleri güçlü bir elektrik alandan geçerek elektriksiz olarak yüklenir ve topraklanmış olan altlık malzeme üzerine püskürtülür. Bu şekilde, kayma parçacıkları, elektrik alan çizgilerini takip ederek, büyük aşırı püskürtmelerden kaçınarak tüm nesneyi homojen bir şekilde kaplayabilir. Bu uygulama yöntemi, çok verimli olmasına rağmen, sonuç üzerinde önemli etkileri olabilecek püskürtme mesafesi ve uygulama hızı gibi birçok çalışma parametresinden etkilenir [34].



Şekil 2.4 Geleneksel yaş emaye kaplama [35]

2.5.3 Dökme

Bu yöntem sıvı emaye malzemesinin parça üzerine dökülerek kaplanması esasına dayanır. Temel olarak emaye malzemesi parça yüzeyine ya gravitasyon etkisi veya basınçla verilerek yapıştırılır. Parça belirli bir hızda hareket ederken daha yukarıda bulunan sıvı emaye malzemesini içeren tanktan özel bir ekipman vasıtasıyla dökme işlemi gerçekleştirilir. Kaplama sırasında parça, yüzeyindeki fazla emayenin akması için belirli bir açıda konumlandırılır. Bu yöntem özellikle gıda endüstrisinde pişirme işleminde kullanılan ocak, kazan, basınçlı kaplar veya soba borusu gibi büyük ve silindirik parçaların kaplanması için uygulanan bir yöntemdir [5].

2.5.4 Elektroforetik Kaplama

Bu yöntemin temel prensibi sulu ortamdaki süspansiyon halindeki emaye partiküllerinin parça yüzeyine iyon göçü şeklinde kaplanması esasına dayanır. En yenilikçi uygulama yöntemleri arasında elektroforetik biriktirme tekniğinden bahsetmek mümkündür. Islak elektrostatik biriktirme ve elektrostatik toz biriktirmeye benzer şekilde, bu yöntem bir elektrik alanından yararlanır. Bu teknoloji, negatif yüklü emaye parçacıklarının kaplanacak pozitif yüklü ürüne doğru göç etmesine dayanmaktadır. Bu göç, bir elektrik alanına maruz kaldığında kaplama meydana gelir. Bu sistem bugün hala çok yaygın değildir, ancak kontrollü kalınlıklar, otomatik üretim sistemleri ve iyi kenar kaplaması gibi diğer ıslak uygulamalara göre bazı avantajlara sahiptir [36].

2.5.5 Elektrostatik Toz Kaplama

Kuru emaye yöntemleri arasında elektrostatik toz emaye kaplama yöntemine dikkat çekmek gerekir. Çalışma prosedürü, elektrostatik ıslak püskürtmenininkine benzer, ancak bu durumda, emaye parçacıkları, bir elektrik yükü kazanabilmeleri ve metal nesne üzerine "püskürtülebilmeleri" için organik bileşikler içinde kapsülendir. Bir sonraki adım olarak, toz metal üzerinde biriktirilir ve elektrik yükü metale iletilir. Kontrol edilecek en önemli parametreler, tozun alt tabakaya yapışmasını etkileyen (emaye partiküllerinin direncini değiştirir) ve emaye tozunun granülometrisini etkileyen uygulama odasındaki nemdir. Bu yöntem dünya çapında en yaygın olanıdır, ancak önemli yatırımlar ve dolayısıyla maliyetlerin geri ödenmesi için büyük hacimli üretimlerde yapılması uygun olur [37]. Elektrostatik toz emaye kaplama uygulaması Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Elektrostatik toz emaye kaplama uygulaması [38]

3.1 Dökme Demirler

Altlık metal malzemenin kalitesi ve kimyasal bileşimi, emayeleme işleminin parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle kaliteli bir emaye kaplama uygulamasının yapılabilmesi için kullanılan metal alt tabakaların temel özellikleri ve diğer özellikleri çok iyi bilinmelidir [39].

Endüstriyel bir bakış açısıyla emayeleme için en önemli alt tabakalar dökme demir, düşük karbonlu çelik ve alüminyum alaşımlarıdır. Paslanmaz çelikte emaye kaplama için uygundur. Bakır, gümüş ve altın ise yalnızca sanatsal amaçlarla emaye kaplanır [40]. Emaye kaplamalar cam yüzeylere ve yüksek sıcaklık alaşımlarına da uygulanabilmektedir [41]. Dökme demir, çelik ve sac demir esas olarak karbon içeriklerine göre farklılık gösterir. Emaye çelikleri genellikle ağırlıkça %0,20'den daha az karbon içerir, çünkü daha yüksek bir yüzde kabarcık oluşumuna neden olabilir. Dökme demirler genellikle ağırlıkça %3,25 ila %3,60 arasında karbon içerir [42].

Dökme demir, karbon içeriği %2,06'dan yüksek olan bir demir alaşımıdır. Fiziksel ve mekanik özellikleri hem kimyasal bileşimine hem de mikroyapısına bağlıdır. Emaye kaplamaya uygun bir dökme demirde bulunan tipik kimyasal elementler karbon, silikon, fosfor, mangan ve kükürttür [43]. Bir dökme demirin metalografik yapısı yaygın olarak grafit, ferrit, sementit, perlit, manganer sülfür ve steatitten (demir fosfit) oluşur. Birleştirilmiş ve birleştirilmemiş karbon yüzdeleri, dökme demir alt tabakaların emayeleme için uygunluğunu belirlemede önemli bir rol oynar. Buna ek olarak, emaye için en çok kullanılan dökme demir, perlitik matris ve grafit yapıya sahip gri dökme demirdir [44].

3.2 Alüminyum Alaşımları

Alüminyum oldukça yakın zamanda keşfedilen bir malzemedir ve çeliğe kıyasla, teknolojik açıdan onu son derece ilginç kılan bazı farklı özellikler gösterir. Alüminyum düşük ergime sıcaklığına sahip emayelerin kullanılmasını gerektirir.

Alüminyumun emaye kaplanması durumunda pişirme sıcaklığı 550-790 °C sıcaklık aralığındadır [45].

Emaye kaplama için en uygun alüminyum alaşımları 3003 ve 4006 serisi alaşımlardır. Alt tabaka ile emaye tabakası arasındaki yapışma problemlerini önlemek için düşük bir Mg içeriği gerekir.

3.3 Çelikler

"Çelik" terimi, çok farklı mekanik ve kimyasal özelliklere sahip çok çeşitli malzemeleri ifade eder. Soğuk haddelenmiş çelik üzerinde geleneksel emaye kaplama, 1956'da Bethlehem Steel Corporation tarafından açık bobin dekarbürize edilmiş çeliğin icadı sayesinde 1960'larda geliştirildi. Sıcak haddelenmiş alt tabakalar üzerindeki emayeleme paralel olarak geliştirildi, ancak esas olarak su ısıtıcılarının emayelenmesi için kullanıldı [46]. Sıcak haddelenmiş çelik kullanımı emayede balık pullaşmasına neden olma eğilimindedir. Bu nedenle, sıcak haddelenmiş çelikler yalnızca belirli mukavemet gereksinimlerinin etkili bir şekilde ele alınması gereken özel uygulamalar için kullanılır, ancak porselen emaye işlemi genellikle hidrojenin emaye olmayan taraftan çıkarılmasını teşvik etmek için levhanın bir tarafı ile sınırlıdır [47].

Emaye kaplamaya uygun çelikler genel olarak beyaz eşya sektöründe fırın, ocak, mutfak eşyalarında kullanılan bu çeliklerin diğer kullanım alanları ise silo, su ısıtıcıları termosifon, yapı, kimya endüstrisi, tıp ve görsel dizaynlarda kullanılmaktadır. Soğuk haddelenmiş ve sıcak haddelenmiş olarak kullanımı mevcuttur [48].

4.1 Emaye Çeliklerinin Sınıflandırılması

Soğuk haddelenmiş çeliklerle ilgili olarak EN 10209:2013 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun çelik standardı emaye kaplama için doğru çelik kalitesinin seçimi için önemli bir kılavuz oluşturmaktadır. Farklı çelik kaliteleri arasındaki temel farklılık, mekanik özellikler ile ilgilidir. Standart kapsamında tarif edilen emaye kaplamaya uygun çeliklere ait özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir [49]. Çeliklerin kaliteleri mekanik özelliklere ve emaye kaplama uygulamasına göre değişkenlik göstermektedir.

Tablo 4.1 EN 10209 standardı kapsamında belirtilen emaye çelikleri

Kalite	Mekanik Özellikler				Kimyasal Kompozisyon (%)					
	Akma Dayanımı MPa (kg/mm ²)	Çekme Dayanımı MPa (kg/mm ²)	Toplam Kopma Uzaması (%)	Anizotropi (r)	C	Ti	Mn	P	S	C max.
DC01EK	270	270/390	30	-	0,08		0,60	0,045	0,050	-
DC04EK	220	270/350	36	-	0,08		0,50	0,030	0,050	-
DC05EK	220	270/350	36	1.5	0,08		0,50	0,025	0,050	-
DC06EK	190	270/350	38	1.6	0,02	0,30	0,50	0,020	0,050	-
DC03ED	240	270/370	34	-	-	-	0,40	0,035	0,050	0,004
DC04ED	210	270/350	38	-	-	-	0,40	0,030	0,050	0,004
DC06ED	190	270/350	38	1.6	0,02	0,30	0,35	0,020	0,050	-

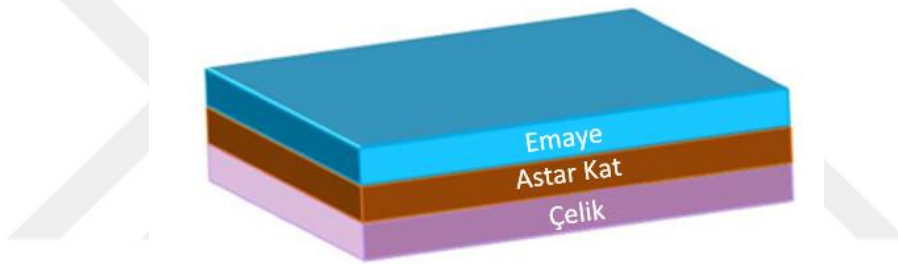
*EK: Konvansiyonel emaye kaplamaya uygun çelik

*ED: Direkt emaye kaplamaya uygun çelik

DC01EK çeliği sadece sınırlı miktarda şekillendirilebilirken, DC06EK, DC06ED ve DC04ED ise derin çekme işlemi için uygundur. DC01EK, DC04EK ve DC04ED türleri Alüminyum ile okside edilmiş çeliklerdir. DC06EK ve DC06ED kaliteleri ise çelik

fabrikalarında dekarbürize edilmiş IF (Interstitial Free - Arayer Atomsuz) tipi çeliklerdir [50].

Direkt emayeleme işlemi sadece ED kaliteler için uygundur fakat endüstriyel uygulamalarda emaye hammaddesinin (fritin) yapışma özelliğine göre ED ve EK kalitelere direkt emayeleme proseslerinde uygulanmaktadır. EK kalite standart kapsamında konvansiyonel emaye kaplama olarak bilinmekte olup tek kat tek pişirim işlemine uygun, daha çok tek tarafı emaye kaplanacak parçaların imalatı için kullanılmaktadır. ED kaliteler ise çift kat emaye kaplama uygulaması sonrası tek pişirim işlemine uygun olup her iki yüzeyi de emaye kaplanacak parçalar için uygundur. Yapışma özelliği düşük olan frit kullanımlarında astar kat uygulaması ve emaye kaplama prosesi uygulanmaktadır [51]. Örnek şematik gösterimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Elektrostatik toz emaye kaplama uygulaması

4.2 Emaye Çeliklerinin Özellikleri

Emaye kaplanmış çeliğin özellikleri şu şekildedir;

- Kaynaklanabilir
- Çevre dostudur. Geri kazanım oranı %100’ dür
- Şekil ve boyut açısından son derece esnektir
- Yüzeyi bakteri gelişimini engeller
- Koku hapsetmez. Yüzeyi kir tutmaz
- Gıda ile etkileşime girmez
- Temizlenmesi kolaydır
- Çok çeşitli renklere boyanabilir

- Baskı ve yazı markalamaya müsaittir
- Korozyona ve kimyasallara dirençlidir
- Aleve, sıcağa ve soğuğa dayanıklıdır (-60°C / +450°C)
- Sürtünmeye ve çizilmeye dayanıklıdır

Emaye kaplanabilmesi amacıyla üretimleri gerçekleştirilen soğuk haddelenmiş çelik kaliteleri istenen kaplama özelliklerini sağlaması için fiziksel ve kimyasal özellikler açısından spesifik özelliklere sahip olmalıdır [52-53]. Bu özellikleri sağlayan emaye kaplamaya uygun çelik kaliteleri standart ticari kalitelere göre ayrı değerlendirilmelidir. Emaye çeliklerinin üstün soğuk şekillendirme özelliğine sahip olmaları da beklenmektedir. Özellikle farklı geometriye sahip karmaşık parçaların imalatı kusursuz olarak gerçekleştirilmelidir. ED kaliteler çelik tasarımları ve üretim prosesleri gereği daha iyi şekillendirme özelliği göstermektedir [54].

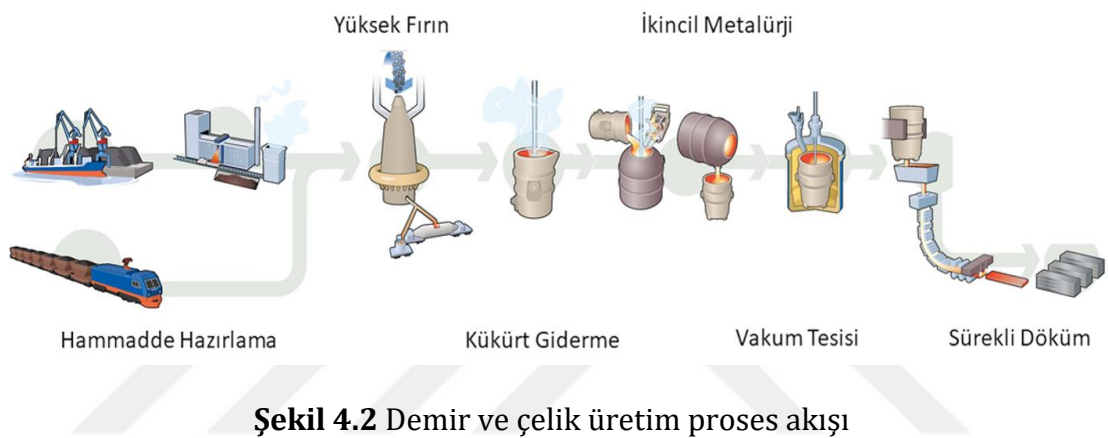
Çelik malzeme emaye kaplama sonrası fırınlama sürecinde emaye malzemesi tarafından ısıtılabilmesi ve frit kompozisyonunda bulunan oksidik yapılar (NiO ve CoO) ile tepkimeye girebilmelidir. Bu durum kritik yapışmanın sağlanması için çok önemlidir. Emayenin fırınlaması sürecinde demir oksit oluşumu belirli bir oranda meydana gelmelidir. Pişirme aşamasında gözenekli bir yapıya sahip olan emaye tabakası içine kaynağı hava olan oksijen girişi devam eder. Meydana gelen çok yüksek miktardaki oksit yapısı üzerine emaye malzemesi çöker ve bu durumda zayıf yapışma gerçekleşebilir. Demir oksidin en ideal seviyede oluşması için çeliğin kimyasal kompozisyonunda bulunan karbon oranının düşük olması gerekmektedir. Karbon seviyesini düşürmenin iki yolu vardır. Bunlardan ilki emaye kaplama öncesi karbon giderme ısıl işlemi ile çeliğin karbon oranı azaltılabilir veya sıvı çelik üretim sürecinde düşük veya çok düşük karbonlu olarak üretilebilir. Emaye kaplanacak malzemenin karbon miktarı kaplama sırasında karbona bağlı gaz çıkışı hatasının oluşumuna neden olmayacak şekilde belirlenmelidir [30].

Emaye kaplamaya uygun çeliklerde yüzeyde bulunabilecek yağ, kirlilik, pas veya oksit yapıların temizleme gibi yüzey ön işlemleri ile giderilmesi ve yüzeyin rahat bir şekilde kimyasal işlemler ile arındırılabilir bir yüzey aktivitesine sahip olması beklenir. Çelikte hidrojen kaynaklı emaye kaplama hatalarının oluşması istenmez. Buna yönelik olarak çelik tasarımı ve üretimleri yapılır. Yine bu çeliklerin

yapısı özellikle kaplama aşamasının ardından fırınlama sürecinde şekil bozukluğu veya çarpılmaya karşı dirençli olmalıdır [55].

4.3 Emaye Çeliği Üretim Süreci

Ana hammaddeler olan demir cevheri ve kömür deniz yolu veya demir yolu vasıtası ile fabrikalara getirilir. Hammadde hazırlama işlemlerinin akabinde yüksek fırında sıvı ham demir üretilir. Sıvı ham demir kükürt giderme tesisinde işlem gördükten sonra çelikhaneye sevk edilir. Sürekli döküm tesislerinde slab veya kütük haline getirilir. Demir ve çelik üretim proses akış şeması Şekil 4.2’de verilmiştir.

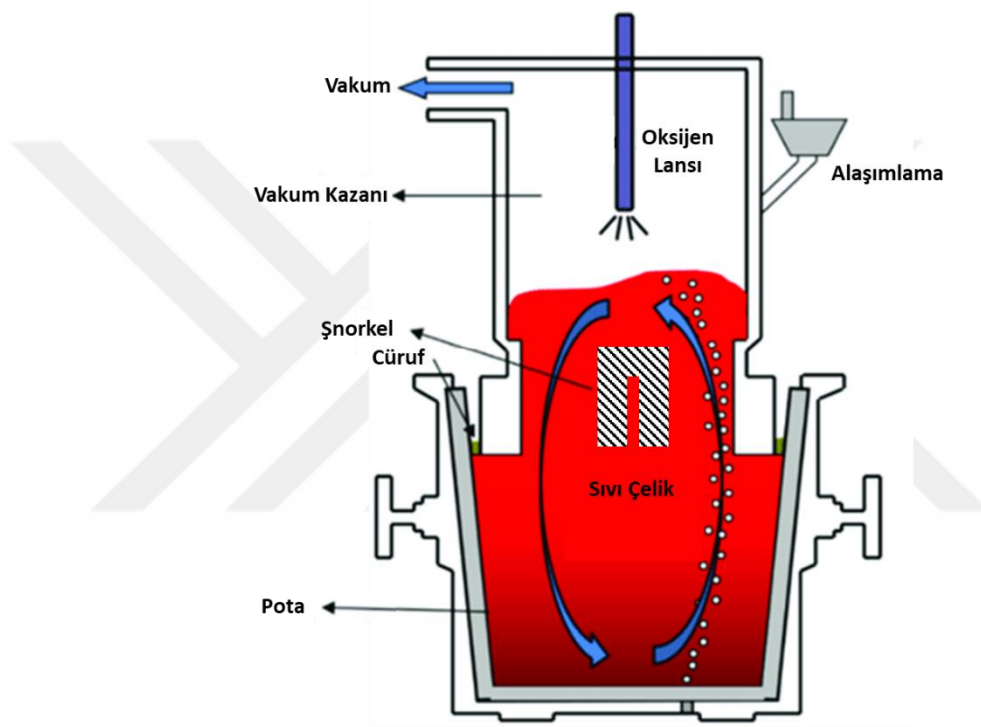


Çeliğin hammaddesi olan sıvı ham demir, yüksek fırına şarj edilen demir cevherinin metalürjik kokla redüklenmesi sonucu elde edilir. Elde edilen sıvı ham demir karbon bakımından doymuş vaziyette olup, ayrıca Mn, Si, S ve P gibi elementler içerir.

Kükürt giderimi (desülfürizasyon) için, torpido arabalarında bulunan sıvı ham demir içerisine itici bir gaz vasıtası ile toz halde kireç (CaO), florit (CaF_2) ve metalik Mg karışım halinde enjekte edilir. İşlem sonunda kükürt miktarı %0,100 seviyelerinden %0,0050 değerlerine kadar azaltılır.

Sıvı ham demir kükürt giderme işlemine tabii tutulduktan sonra bazik oksijen konvertörlerine (BOF) bir miktar hurda ile birlikte şarj edilir. Konvertörlerde sıvı ham demire yüksek safiyette oksijen üflenerek C, Si, Mn ve P gibi elementlerin rafinasyonu sağlanır. Bu sayede C değeri %0,04 seviyelerine kadar indirilerek sıvı çelik üretimi gerçekleşmiş olur. Daha düşük C değerlerine inebilmek amacıyla sıvı çeliğe vakum altında karbon giderme işlemi uygulanmaktadır.

Bu işlem için konverterlerden sıvı çelik deokside edilmemiş halde vakum tesisine iletilir (Şekil 4.3). Vakum prosesinde çok düşük basınç değerleri altında C ve O reaksiyonu vasıtasıyla karbon değeri 400 ppm seviyelerinden 15-20 ppm aralığına kadar indirgenebilmektedir. Bu proste reaksiyonun hızlandırılması ve C giderimini artırma amacıyla oksijen üfleme işlemi de uygulanabilmektedir. Karbonun okside edilerek uzaklaştırılmasının akabinde sıvı çelik içinde çözünmüş O_2 miktarı 600 ppm seviyelerinden 300 ppm seviyelerine indirgenmiş olur ve metalik alüminyum ilavesi ile de deoksidasyon işlemi gerçekleştirilir.



Şekil 4.3 Vakum altında gaz giderme prosesi (RH-KTB)

İlgili yöntem sayesinde emaye kaplama sonrası yüzey kalitesi açısından önemi yüksek olan karbon miktarının azaltılmasına ve daha düşük Al ilavesi ile çelik temizliği açısından olumlu yönde fayda sağlamaktadır. Direkt emaye kaplama uygulamaları için kullanılan çelikler ED kalite olarak isimlendirilmekte olup bu kaliteler istenen karbon seviyesi <30 ppm olup ULC-IF (çok düşük karbonlu-arayer atomu içermeyen) sınıfındadır. Konvansiyonel emaye kaplama yöntemine uygun EK kalitelerde ise karbon hedefi 100-350 ppm aralığındadır.

EN 10209 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun çelik standardı kapsamında verilen bilgilere göre Nb veya Ti ile stabilize edilirler. Deoksidasyon işleminin

akabinde Ti ilavesi vakum prosesinde gerçekleştirilir. Vakum prosesinden sonra uygun sıcaklık ve kimyasal analizdeki sıvı çelik potalar vasıtasıyla sürekli döküm tesisine transfer edilir. Sıvı çelik sürekli döküm prosesinde katılaştırılarak farklı ebatlarda slab olarak üretilir. Elde edilen slablar haddelenmek üzere sıcak haddehaneye sevk edilir.

Sıcak haddeleme, soğuk haddeleme ve tavlama proses akışı Şekil 4.4’de verilmiştir. Slablar, sıcak haddeleme hattına alınarak öncelikle slab yeniden ısıtma fırınında 1200-1250°C’ye kadar ısıtılmaktadır. Haddeleme hattına alınan slab öncelikle kaba haddeleme merdanelerinde şerit ön malzeme kalınlığına (30-36mm) ve hedef genişliğine haddelenir. Östenit fazında bulunduğu 1050-1150°C şerit giriş sıcaklığında 6-7 ayaklı nihai haddeleme sistemine girerek hedef ikmal sıcaklığında (800-950°C) nihai kalınlığına ulaşır.

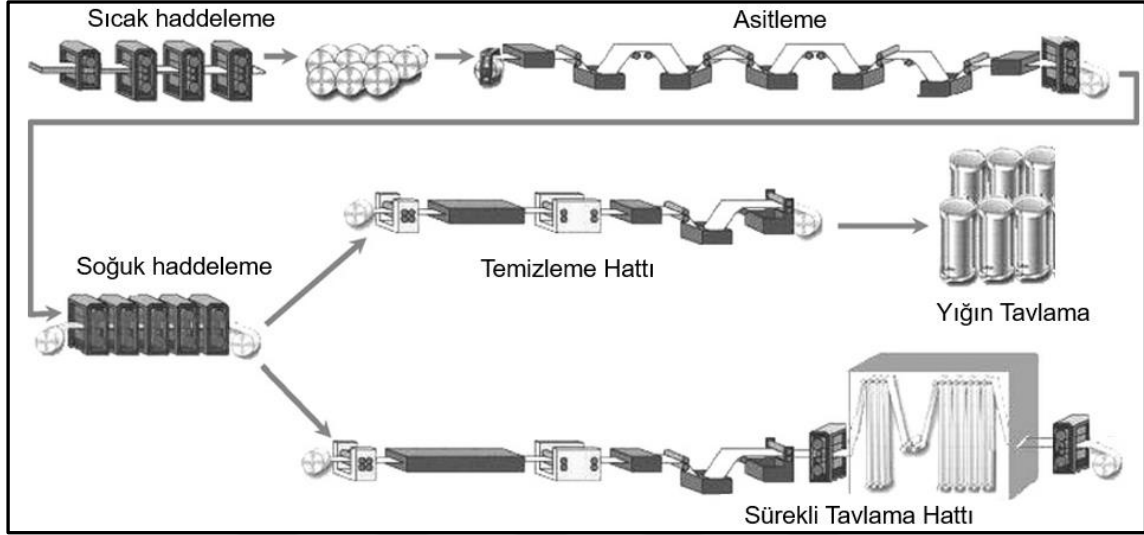
Sıcak haddeleme işlemi sonrası duşlu masada uygun soğutma rejimiyle hedeflenen sarılma sıcaklığında (500-800°C) üretimler tamamlanır. Üretimleri gerçekleştirilen sıcak haddelenmiş bobinler sırasıyla sürekli asitleme, soğuk haddeleme ve tavlama işlemlerine tabi tutularak soğuk haddelenmiş ürün olarak hazırlanırlar.

Soğuk haddeleme işlemi öncesinde yüzeyde bulunan FeO içerikli tufal tabakası, asitleme işlemine tabi tutularak yüzeyden uzaklaştırılır. Soğuk haddeleme işleminin gerçekleştirildiği tandem hattında sıralı olarak merdaneler ezme uygulayarak malzemenin nihai kalınlığı elde edilir.

Tavlama işlemi öncesi yüzeyde bulunan hadde yağı temizleme hattında giderilir ve malzeme sürekli tavlama hattı veya yığın tavlama hattında ısıtılma işlemine tabi tutulur. Tavlama işlemi; malzemelerin, şekillendirme özelliklerini iyileştirmek, içyapı özelliklerini geliştirmek gibi amaçlarla yapılan ve sacın belirli bir hızda istenen sıcaklığa kadar ısıtılıp, belirli bir süre bekledikten sonra kademeli olarak soğutularak gerçekleştirilmektedir. Yığın tavlama (kutu tavlama) işleminde bobinler üst üste istiflenerek gömleklerin içlerine konumlandırılır. HNX gazı ile ısıtılan bu fırınlar hidrojen ortamına geçeceklerdir. Tavlama süresi malzemenin beklenen özelliklere göre 40-48 arasında değişmektedir. [70].

Sürekli tavlama hattında bobin açılarak şerit boyunca ısıtılma işlemine tabi tutulduğu için daha homojen özellikler göstermekte olup tavlama süresi çok kısadır (10-15 dk). Tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte yapıda istenen homojen içyapı özellikleri

sağlanmakta ve şekillendirme özellikleri iyileşmektedir. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi (sürekli akmanın giderilmesi), yüzey düzgünlüğü ve pürüzlülüğünün sağlanması amacıyla temper hadde uygulanır ve nihai ürün elde edilir. Burada, çelik malzemeye istenen özelliklere %0,5 ve %2 aralığında temper uzama uygulanır.



Şekil 4.4 Sıcak haddeleme, soğuk haddeleme ve tavlama prosesleri

Emaye kaplamaya uygun çelikler gerek emaye kaplama aşamasında gerek kaplama işlemi sonrasında yüzey görünümü, kimyasal, mekanik ve termal dayanım gibi özellikleri kusur oluşturmayacak şekilde sağlamalıdır. Emaye kaplama prosesine yönelik üretilen soğuk haddelenmiş çeliklerin direkt ve iki ya da daha fazla emaye kaplanabilmeye uygunluğunu tayin eden en kritik özelliklerden biri çeliğin kimyasal kompozisyonudur. Kimyasal kompozisyon emaye kaplanacak malzemenin şekillendirme özelliği açısından belirleyici bir faktör olan mekanik özelliklerin sağlanmasında ve fırınlama işlemi sonrası çarpılma veya deformasyona karşı dayanıklı olması açısından önem arz eder. Başka bir özellik ise emaye kaplanabilme yeteneğidir. Bu sayede karbon kaynaması veya balık pulu oluşumu gibi önemli emaye hatalarının önlenmesi ve yüksek bir yapışma performansı sağlanması hedeflenmektedir. Yassı çeliğin, özellikle soğuk ürünlerin ilk başta da ifade edildiği gibi emaye kaplamada klasik uygulamalar dışında yeni uygulama alanları bulmaya başladığı dikkat çekmektedir. Emayenin dekoratif özelliğinin mükemmel olması iş, alışveriş, taşıma ve ulaşım yapı ve binalarında kullanımını yaygınlaştırmaya başlamıştır.

Alaşım elementlerinin yzey özellikleri, fırınlama şartları ve nihai emaye kaplanmış ürün üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır.

4.3.1 Elementlerin eliğe Etkileri

4.3.1.1 Karbon

elik bileşiminde bulunan karbon, sertliği ve dayanımı artırmaktadır. Özellikle derin çekme işlemlerinde C miktarının fazla olması şekillendirme işlemlerini ve malzemenin kusur oluşum direncini olumsuz etkilemektedir. Karbon oranın çok yüksek miktarda bulunması anizotropiyi olumsuz etkilemekte ve dolayısıyla şekillendirme özelliğini de olumsuz yönde etkilemektedir [57].

Özellikle yaşlanma özellikleri açısından yapıda bağlanmamış karbon yaşlanmayı tetiklediği için akma mukavemetindeki artışa bağlı olarak şekillendirme esnasında kusur oluşumlarına neden olmaktadır. Beyaz renkli emaye kaplamalarda özellikle ultra düşük karbonlu saclar (ULC) kullanılmakta olup iki kat tek pişirim uygulanır [58].

Emaye kaplamaya uygun altlık sac malzemelerde karbon değeri olabildiğince düşük istenmektedir. Karbon miktarının yüksek olması emaye kaplama yüzeyinde karbon kaynaması, gaz çıkışı, siyah nokta ve kabarma gibi kusurların oluşumuna neden olmaktadır [56].

4.3.1.2 Mangan

elik bileşiminde bulunan mangan mekanik özellikleri iyileştirmek için özellikle dayanımı ve sertleşebilme kabiliyetini artırıcı etkisi için kullanılmaktadır. Kkrde afinitesi olduğundan kükürdü MnS şeklinde bağlar. Böylece yapıdaki kükürdün FeS şeklinde bağlanmasını engelleyerek sıcak kırılgnlık riskini azaltır. Mn miktarının fazla olması sertlik ve dayanımı artırarak şekillendirme prosesini olumsuz etkiler. Mangan elementinin balık pulu oluşumu ve karbon kaynamasına minimum etkisi olup sarkmaya karşı fazladır [59].

4.3.1.3 Alüminyum

Alüminyum; deoksidasyon (oksidasyon önleyici) amacıyla kullanılmakta olup üretim sırasında katılarak oksijeni bağlar. Al, azot ile birleşerek AlN oluşturur ve malzemenin dayanımını artırır. AlN oluşumu ile yapıda serbest azot olmayacağı için

yaşlanma direncini artırıcı yönde etki yapar. AlN inklüzyon yapısı hidrojen geçişine engel teşkil ettiği için balık pulu direncine olumlu etki yapar. Alüminyumun yapıda fazla miktarda olması ile oluşan AlN tane irileşmesini engellediği için şekillendirme özelliklerini de olumsuz yönde etkilemektedir [60].

4.3.1.4 Silisyum

Çelik bileşiminde bulunan silisyum artmasıyla sertlik ve çekme dayancının artmasına karşın, özellikle plastik şekil değiştirme kabiliyeti çok düşer. Si miktarının çok yüksek olması yüzey problemlerinin oluşmasına neden olabilir. Silisyum da alüminyum, gibi oksidasyon önleyici olarak kullanılır. Si miktarındaki artış olduğunda kırılgenlikte artış meydana gelirken şekillendirme özelliklerinde düşüş görülebilir. Ayrıca sacın ön işlemlerde aşınmasını ve emaye yapışmasını zayıflatır [58].

4.3.1.5 Titanyum

Çelik bileşiminde bulunan titanyumun kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı özelliği vardır. Taneleri küçülterek mukavemeti ve sertliği artırır. Yapıda bulunan serbest karbonu bağlayıcı özelliği ile titanyum yaşlanma özelliklerini de olumlu yönde etkilemektedir. Titanyum, karbon ve kükürt TiC, TiS ve Ti₄C₂S₂ gibi hidrojen geçirgenlik performansı açısından çok önemli çökeltiler oluşturmaktadır [61-64].

Bu çökeltilerin etrafında bulunan mikro boşluklara hidrojen hapsedilerek çelik malzemelerin balık pulu direnci artırılır [65,66].

TiC çökeltileri yüksek sıcaklıklarda kararlı kalabildiği için karbon kaynaması sorununu önler. Emaye çeliklerinde balık pulu oluşumuna karşı direnci artırır. Çok fazla miktarda kullanılması sac malzemeye tutunmayı zayıflatır. Bu durum kaplamanın fırınlama sürecinde titanyum oksit yapışmasının emaye yapışmasını sağlayan demir oksit yapısından önce meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır [67,68].

4.3.1.6 Fosfor

Çelik bileşiminde bulunan fosfor çeliğin dayanımını ve sertliği artırıcı özelliği olmasına karşın fazla miktarda bulunması kırılgenliği artırarak süneklik ve darbe dayanımını düşürür. Emaye kaplamaya uygun çeliklerde fosfor değeri %0,018 seviyelerine yükseldiğinde balık pulu oluşum eğilimi artabilir [68].

4.3.1.7 Azot

Azot; Al ve Ti ile birlikte oluşturduğu nitrür yapıları nedeniyle tane büyümesini ve mukavemetin azalmasını önler. Oluşturduğu inklüzyon yapıları sayesinde çelik malzemenin balık pulu oluşum direncini artırır [68].

4.3.1.8 Kükürt

Kükürt miktarının artmasına bağlı olarak korozyon hızı artış göstermekte olup, fazla miktarda olması FeS bileşiği oluşturur. FeS'ün ergime sıcaklığı çeliğin ergime sıcaklığından düşüktür. Katılma sırasında demirden sonra, tane sınırlarında katılır. Sıcak haddeleme sırasında östenit tane sınırlarında yumuşayan FeS, bu özelliğinden dolayı sıcakta çatlamaya neden olur. Asit vasıtasıyla çözündürme sürecinde yapıya hidrojen alımına yol açabilir, istenen yüzey pürüzlüğü elde edilmesini hızlandırır. Fazla miktarda bulunması kaplama prosesinde kaynama problemlerinin oluşumuna neden olabilir [69].

4.3.1.9 Bakır

Bakır oranı yükseldikçe balık pulu oluşum riski artabilir. Emaye kalitesi saclarda yapışmaya olumsuz yönde etkisi olduğu düşünülmektedir. Japon ve Kore kökenli yapılan çalışmalarda çelikte Cu ve S kullanımının yapışma ile ilgili etkisi kapsamında tek kat beyaz uygulamalarda ön işlem olarak kullanılan nikel flashing işlemi için uygun bir yüzey sağladığı belirtilmektedir. Nikel uygulama öncesinde asitleme yapılmakta ve bu aşamada yüzeyde kimyasal uygulamadan kaynaklı is oluşumu (smut formation) meydana gelir. Bu durum yüzeyi pürüzlülüğü sağladığından Ni birikimi için avantaj sağlamakta olup dolaylı olarak beyaz kaplamanın yapışmasına olumlu bir etki yaptığı belirtilmiştir. Emaye kaplamaya uygun saclarda Nikel ayrışmasına olan faydası göz önüne alınarak <0,15 değerine kadar bulunabilir.

5.1 Metal-Hidrojen İlişkisi Genel Tanımı

Hidrojen yer kabuğunun 11,2 km altından atmosferin üst sınırlarına kadar her yerde bulunur [71]. Bu nedenle, metaller hidrojen gazı bulunan ve hidrojen üreten ortam ile devamlı temas halindedir. Hidrojen birçok katı metale doğrudan gaz halinden veya elektrolitik işlemlerden kolayca nüfuz eder, çünkü atom çapı çok küçük ve hızlı difüze olabilmektedir. Genel olarak hidrojen metallerdeki oksijen ve azota kıyasla daha hızlı yayılır [72-73].

Hidrojen metal kafes içinde çözünür. Metal kafeste bulunan hidrojen atomları hidrojen gevrekliğine neden olur. Bunun sonucu olarak ürünün servis koşullarında kullanımında hasarlanmalara yol açabilir. Hidrojen gevrekliği mikro çatlaklarda veya inklüzyon metal arayüzeylerinde herhangi bir yüksek basınç olmadan uygulanan gerilim ile de meydana gelebilir. Eğer büyük oranda hidrojen absorbe oluyorsa süneklikte ciddi düşüşler meydana gelebilir. Eğer lokal yörelerde yoğun hidrojen birleşimleri meydana gelirse kabarcıklar oluşabilir. Çözünmüş çok az miktardaki hidrojen de mikroyapı özelliklerini etkileyerek akma dayanımının çok altında uygulanan gerilimlerde kusur oluşumuna neden olabilir [74-75].

Yukarıda bahsedilenlerin tümü hidrojen gevrekliği ile ilgilidir. Yapısal malzemelerde hidrojen gevrekliği ciddi bir sorun olarak kabul edilmiş ve korozyona bağlı sorunlara yol açtığı görülmüştür.

5.2 Metallerde Hidrojen Çözünürlüğü

5.2.1 Hidrojen-Çelik İlişkisi

1864'te Cailletet demir numune seyreltik sülfürik asit içine daldırıldığında hidrojenin serbest kaldığını ve metale absorbe olduğunu keşfetmiştir. 1922'de Bodenstein demire giren atomik hidrojen miktarını katodik bir akım uygulayarak değiştirilebildiğini gördü. Bu gözlemlerden elektrokimyasal olarak üretilen hidrojen atomları metal kafes içine girebilir ve metal kesiti boyunca geçebilir bilgisi elde

edilmiştir. Hidrojenin nüfuz etme yeteneği iyonizasyon reaksiyonları ve ayrışma tepkimeleri ile artırılabilir. Elektrokimyasal hücre kullanılarak hidrojen geçirgenliği yöntemi teorisinin Devanathan ve Stachurski tarafından Paladyum üzerinde gerçekleştirilmiştir [76]. Literatür çalışmalarında hesaplanan demir ve düşük karbonlu çeliklerin difüzyon katsayısı verileri Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Demir ve düşük karbonlu çeliklerin difüzyon katsayısı [77]

Hidrojen Difüzyon Katsayısı Değeri (cm²s⁻¹)	Malzeme	Kaynak
1,5 x 10 ⁻⁵	Demir	Sykes, Burton ve Gegg
1,4 x 10 ⁻⁵	Demir	Galler ve Sun
4,2 x 10 ⁻⁶	Demir	Stross ve Tompkins
8,2 x 10 ⁻⁶	Demir	Eichenauer, Kuinzig ve Pebler
6,4 x 10 ⁻⁶	Düşük karbonlu çelik	Smialowski
5,0 x 10 ⁻⁶	Düşük karbonlu çelik	Frank, Swets ve Fry
4,4 x 10 ⁻⁶	Demir	Johnston ve Hill
4,6 x 10 ⁻⁶	Demir	Wagner ve Sizman
2,5 x 10 ⁻⁵	Demir	Wach, Miodowinik ve Mackow
2,0 x 10 ⁻⁶	Düşük karbonlu çelik	Shuetz ve Robertson
3,0 x 10 ⁻⁷	Düşük karbonlu çelik	Paiczewska ve Ratajzyk
1,0 x 10 ⁻⁵	Demir	Raczynski
1,39 x 10 ⁻⁸	Demir	Alikin
8,3 x 10 ⁻⁵	Demir	Devanathan, Stachurski ve Beck
5,0 x 10 ⁻⁶	Düşük karbonlu çelik	Eschbach, Gross ve Schlien
2,9 x 10 ⁻⁶	Demir	Veyseyre, Azou ve Bastien
2,3 x 10 ⁻⁸	Düşük karbonlu çelik	Davis

Elektrokimyasal geçirgenlik metodu metal malzemelerde hidrojenin difüzyon parametrelerine yönelik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmıştır. Yöntemde metalik malzeme boyunca hidrojen geçişini oluşturmak için hidrojen konsantrasyon farkından yararlanılır [78].

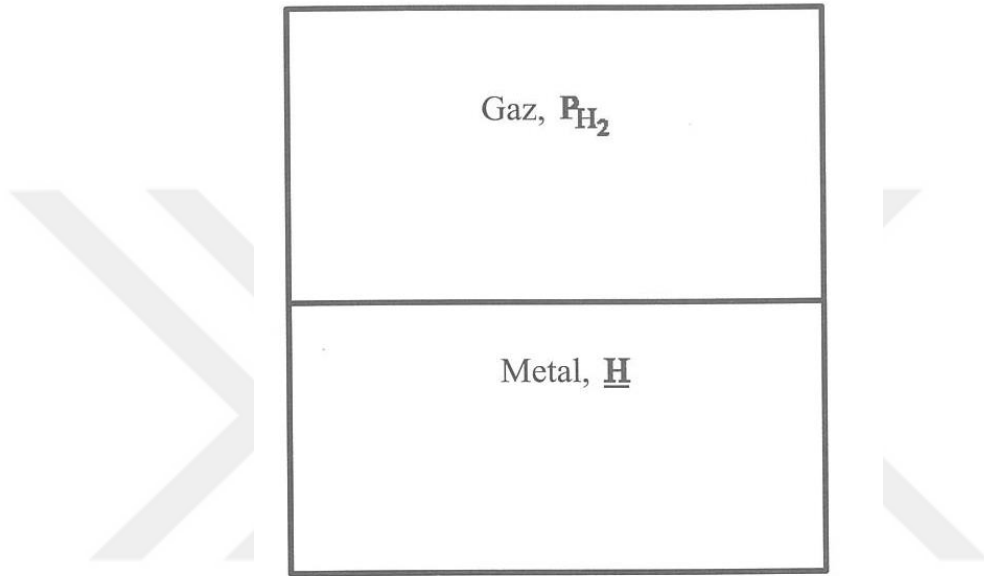
5.2.2 Hidrojen Geçirgenliği

Hidrojen çelik içerisinde çözünebilen bir elementtir ve bu nedenle bütün çeliklerde belli bir miktar hidrojen bulunur [80].

Hidrojen, bütün diğer elementler gibi çelik içerisinde atomik halde çözünür. Hidrojenin gaz halindeki kararlı hali ise H_2 'dir. Hidrojenin bütün metaller için olduğu gibi çelik içerisinde çözünürlüğü;

$$\frac{1}{2}H_2 (g) = H \quad (5.1)$$

Reaksiyonu uyarınca belirlenir [81]. Bu reaksiyonda H çelik içerisinde çözülmüş hidrojen elementini göstermektedir.



Şekil 5.1 Metal-gaz hidrojen dengesi (şematik)

H_2 gazı için 1 atm basınçtaki saf H_2 gazı ve H için de 1 ppm hidrojen içeren saf demir standart haller olarak alınırsa 1 numaralı reaksiyonun denge sabiti, K_1

$$K_1 = \frac{f_H \cdot ppm\ H}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5.2)$$

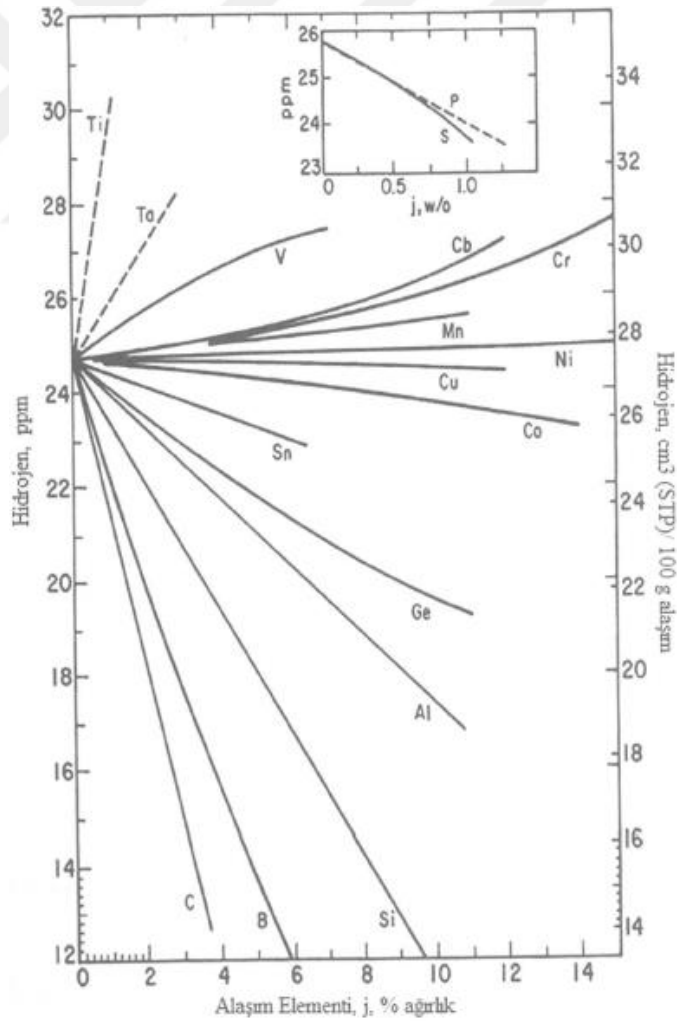
olarak hesaplanır. Burada standart hal aktivitenin 1 olduğu hal olarak tanımlanır. Yukarıda belirtilen standart haller için H_2 gazının kısmi basıncına, atm olarak P_{H_2} değerine ve H elementinin aktivitesi a_H , aktivite katsayısı, f_H ile ppm olarak ölçülen hidrojen konsantrasyonunun ppm H çarpımına eşit olur; $a_H = f_H \cdot ppm\ H$.

(5.2) numaralı eşitlikten çelik içerisindeki hidrojen çözünürlüğü için, ppm olarak hesaplanır.

$$ppm\ H = \frac{K_1}{f_H} \sqrt{P_{H_2}} \quad (5.3)$$

Çeliğe hidrojen girişi sonrası artan fırınlama sıcaklığı ile birlikte hidrojen çözünürlüğünün arttığı ve malzemenin soğuma sürecinde hidrojen çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür.

Yine de sıvı çelik içerisinde hidrojen çözünürlüğü üzerinde etkili olan elementler ile ilgili bilgi vermek gerekirse yukarıda hidrojen çözünürlüğünün incelenmesinde hidrojen aktivite katsayısı, f_H 1 olarak alınmıştır. f_H çelik bileşimine bağlıdır ve çelik içerisinde bulunan elementlerin bazıları f_H değerini azaltırken bazıları artırmaktadır. Çeşitli elementlerin sıvı çelikteki hidrojen çözünürlüğü üzerine olan etkileri Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Diyagram incelendiğinde demirdeki hidrojen çözünürlüğünü en fazla artıran elementin titanyum olduğu, vanadyum, kolombiyum (niyobyum) ve kromun da hidrojen çözünürlüğü üzerine önemli etkisinin olmadığı, karbonun hidrojen çözünürlüğünü önemli ölçüde azalttığı, bor, silis ve alüminyumun da hidrojen çözünürlüğünü azalttığı görülmektedir.



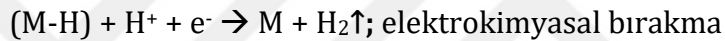
Şekil 5.2 Çeşitli elementlerin sıvı demir içerisindeki hidrojen çözünürlüğüne etkisi

5.2.2.1 Elektrokimyasal Reaksiyon Teorisi

Metal malzemelerde birçok elektrolitik hidrojen kaynağı vardır. Temizleme, asitleme, elektrokaplama işlemleri sırasında hidrojen geçişi olabilir. Katodik koruma veya korozyon reaksiyonları sonucu olarak hidrojen geçişi meydana gelir [82].



Metal-elektrolit arayüzeyinden bir akım geçişi ile arayüzeydeki fark değişerek elektrot polarize olur. Akım değişkenliği ve akım yoğunluğu arasındaki fark polarizasyondaki değişimi temsil eder. Hidrojen oluşum reaksiyonunda 3 mekanizma vardır.



Oluşan hidrojen atomları metal yüzeyine adsorbe olur. Bu hidrojen atomlarının yoğunluğu hidrojen moleküllerini ve zararsız hidrojen gazı kabarcıklarını (bubble) oluşturur. Genellikle sadece küçük katotta serbest kalan hidrojenin bir kısmı metale girer. Hidrojen metalik yüzeye iki yolla nüfuz edebilir [83]:



Asidik çözeltilerde hidrojen iyonları indirgenerek nötr hidrojen atomları oluşturur. Su ve nem moleküllerinde bulunan hidrojen atomları da metal yüzeyine tutunmaktadır. Difüzyon prosesinde metalik malzeme yüzeyine adsorbe olan atomik hidrojen önemlidir. Hidrojenin bir kısmı metal malzeme yüzeyinden içeriye girer. Metal yüzeyinde bulunan oksitler hidrojen geçişine engel teşkil eder.

5.2.2.2 Elektrolitik Hidrojenin Metal İçine Girişi

Metal malzeme yüzeyine çok sayıda hidrojen atomu tutunabilir. Bu tutunma hidrojen atomlarının kimyasal ve elektrokimyasal yolla yayılımını sağlar. Genellikle katotta serbest bırakılan hidrojenin küçük bir kısmı metal malzeme içine difüze olur. Hidrojenin metale giriş hızının bağlı olduğu faktörler şu şekildedir [84].

- Metal malzemeye ait alaşım kompozisyonu,
- Termomekanik özelliği,

- Yüzey özelliği,
- Elektrolitin kompozisyonu,
- Katodik akım yoğunluğu,
- Sıcaklık,
- Basınç.

Hidrojenin sac malzemenin bir yüzeyinden girip diğer yüzeyinden çıkışı ile ilgili hidrojen kinetiğine dair birçok çalışma yapılmıştır.

Stabil durumda hidrojen akışı aşağıdaki formül ile açıklanmaktadır [84].

$$J = \frac{D(C_o - C_L)}{L} \quad (5.6)$$

D: Difüzyon katsayısı

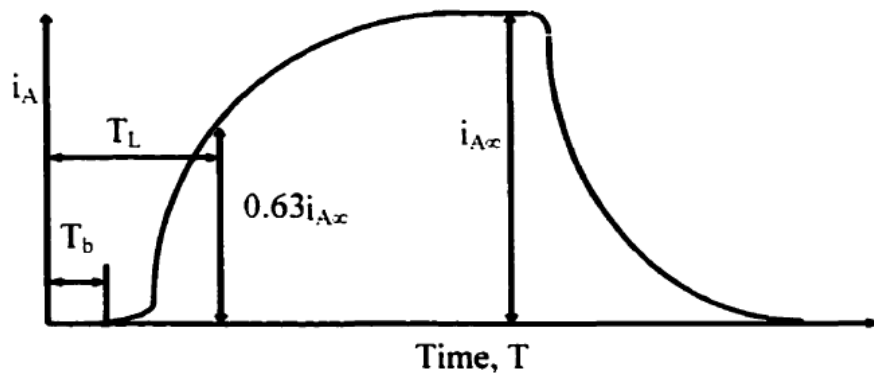
L: Malzeme kalınlığı

C_o: Giriş kısmında bulunan H konsantrasyonu

C_L: Çıkış kısmında bulunan H konsantrasyonu

5.2.2.3 Tipik Hidrojen Geçirgenlik Eğrisi

Anodik akım değişiminden itibaren hidrojen geçirgenlik eğrisi şematik olarak Şekil 5.3'teki gibi elde edilir [76].



Şekil 5.3 Hidrojen geçirgenlik eğrisi

Hidrojen geçiş süreci boyunca akım kaydedilir. ' $i_{A\infty}$ ' sabit durum akımını temsil eder. Sıfır zamanından ilerleme zamanına kadar olan süre ' T_b ' dir. Giriş tarafındaki katodik akımın artması ile çıkış tarafındaki anodik akımın başlangıcı arasındaki süre

olarak tanımlanır. Gecikme süresi 'T_L' kararlı durum değerin 0,63 katına ulaşmak için gereken geçirgenlik süresidir. T_L gecikme süresi aşağıda verilen formüle göre hesaplanır. Gecikme zamanı (T_L), malzeme kalınlığı (L), difüzyon sabiti (D) ile ifade edilmektedir [85].

$$T_L = \frac{L^2}{6D} \quad (5.7)$$

5.2.3 Çelik İçinde Hidrojenin Difüzyonunu Etkileyen Faktörler

Metal kafes boyunca difüze olan hidrojen çelik içyapısında metalürjik olarak homojensizliklerin olduğu tuzak bölgelerde birikir. Bu birikmeler sac malzeme boyunca hidrojen akışında gecikmelere yol açar. Bu tuzak bölgelere hidrojen atomlarının yığılmasıyla yapıda hidrojen difüzyonu azalır. Çözünmüş atomlar, dislokasyonlar, partiküller, inklüzyonlar, tane sınırları, iç boşluklar ve çatlaklar bozunabilen veya bozunamayan tuzak bölgeler olarak ayrılmaktadır [86].

5.2.3.1 Mikroboşluklar

Metalik olmayan inklüzyonlarda bulunan mikroboşluklar hidrojenin yayılımını engeller. Bu konuda yapılan bir çalışmada, soğuk haddeme ve mikroboşluk oluşumu arasında korelasyon olduğu belirlenmiştir [87]. Tuzak bölgede bulunan tüm hidrojen atomları oda sıcaklığında çıkabildiği için bu bölgeler bozunabilen tuzak bölgeler olarak belirlenmiştir. Boşluklardaki ve metaldeki hidrojen arasında dengenin varsayılması durumunda hidrojenin etkin difüzyon katsayısı için aşağıdaki denklem türetilmiştir [88].

$$D_{\text{eff}} = D \left\{ 1 + \frac{4VMep_0fC}{RTc_0^2} \exp(2\Delta H/RT) \right\}^{-1} \quad (5.8)$$

Bu denklemde p₀ ve c₀ sabittir, f mikroboşlukların konsantrasyonu, ΔH metalde bulunan hidrojen entalpisidir. Denklemde ifade edilene göre gözeneklerin etkisi daha düşük sıcaklıklarda ve daha büyük gözeneklerde daha belirgindir. Bu sonuç, soğuk haddelenmiş çeliğe ait deneysel sonuçlar ile örtüşmektedir. Soğuk deformasyon oranının artmasıyla birlikte boşluk boyutu ve yoğunluğu artmaktadır.

5.2.3.2 Atomsal Boşluklar

İçyapıda atomsal boşluklar ve hidrojen arasındaki etkileşim teorik olarak çalışılmıştır. Bakes ve arkadaşları yaptıkları çalışmada boşluk ve hidrojen atomu

içeren BCC (Hacim Merkezli Kübik) kafesinin içinde yaklaşık 40 atomun bir araya gelmesiyle küme oluşturmuştur. Hidrojenin <100> eksenine boyunca 0,096 nm uzakta olduğunu saptamışlardır. Atomsal boşluğun Fe yapısında gözlemlenen etkileşim eğrisinin 48,6 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir [89].

5.2.3.3 Dislokasyonlar

Malzeme biliminde dislokasyonlar kristal yapıların atomsal dizilimlerinde bir çizgi boyunca meydana gelen hatalardır. Denge durumundan ayrılan atomlardan dolayı çizgi etrafında artık gerilimler (residual stress) meydana gelir. Dislokasyonlar katılma aşamasında meydana gelir ve soğuk şekillendirme sürecinde sayılarında artış olur. Ek olarak katı eriyiklerde görülen atomsal uyumsuzluklar ve boş köşelerin artması da bu hataların oluşmasına yol açabilir. Vida ve kenar olmak üzere iki ana dislokasyon türü vardır. Çelik malzemelere oda sıcaklığında uygulanan soğuk deformasyon sonucu oluşan dislokasyonlar nedeniyle hidrojen difüzyon katsayısı düşer. Internal friction ve geçirgenlik testleri sonucu ölçümler gerçekleştirilmiş olup dislokasyon tuzak bölgesi enerjisinin 27 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir [89]. Son yapılan çalışmalarda soğuk deformasyon miktarı ve sıcaklıktan bağımsız olarak düşük hidrojen konsantrasyonu miktarında (10^{-6}) bağlanma enerjisinin 49-58 kJ/mol olduğu görülmüştür. Dislokasyon ve dislokasyon sınırlarında Fe %0,15C çeliğinde trityum oto radyografi ile görülmüştür [90].

Hidrojen direkt dislokasyonlara tuzak bölge olarak tutunmamaktadır. Hidrojen dislokasyona segrege olan karbona tutunmaktadır. Soğuk şekillendirmenin oluşturduğu tuzak bölgelerin etkisi farklı şekillerde meydana gelmektedir. Dislokasyon yoğunluğu artışına ilave olarak mikroboşluklar ve çatlak oluşması inklüzyon sınırlarını artırmaktadır [91].

5.2.3.4 Tane Sınırları

Saf demirde difüzyon tekniği ile tane sınırı tuzağı gözlemlenmemektedir. Çelik malzemede içinde S, P, Sb, Sn ve C olan birçok empüritenin tane sınırlarına segrege olduğu görülmüştür. Yapılan ilk çalışmalarda P ve S'nin tane sınırı tuzak yeteneğinin geliştirmediği tespit edilmiştir. 5-160 ppm aralığında bulunan S'nin hidrojen difüzyonunu çok düşük miktarda etkilediği görülmüştür. Karbonun tane sınırına segregasyonu incelendiğinde sadece karbon ve onun çökeltileri tane sınırında bulunduğu hidrojenin tane sınırına tutunduğu tespit edilmiştir [92].

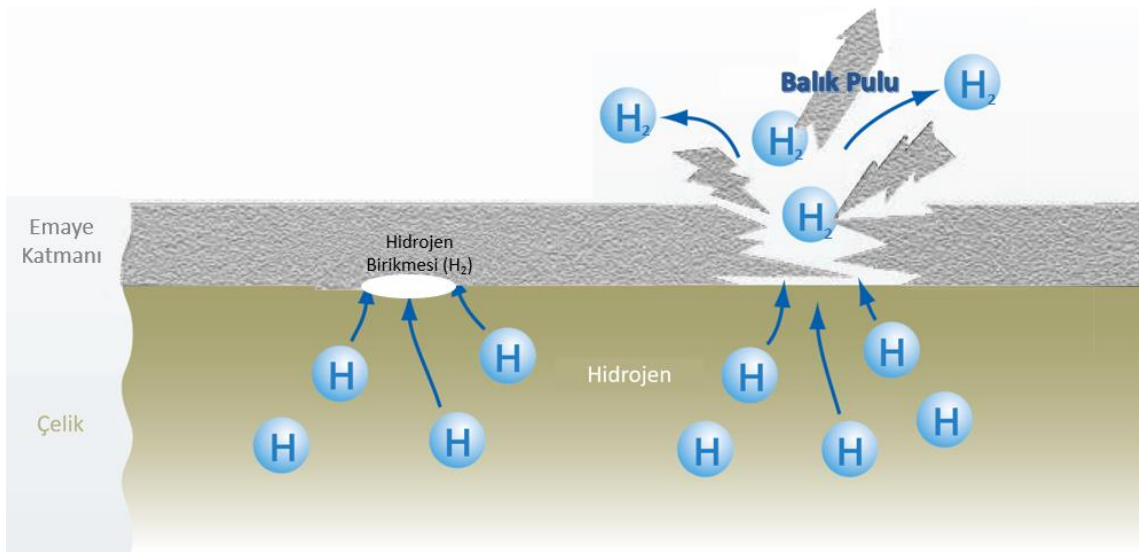
5.2.3.5 İnküzyonlar

İnküzyon tipi, boyutu, adeti ve dağılımı hidrojen tuzak bölge oluşturma üzerinde etkili olan parametrelerdir. Özellikle soğuk şekillendirme sonrası inküzyon/çökeltilerin etrafında oluşan mikroboşluklara hapsolan H ile balık pulu direnci artırılabilir. Yüksek deformasyon ve düşük deformasyon uygulanarak yapılan bir çalışmada, deformasyon miktarının artmasına bağlı yüksek gerinim değerlerinde çökeltilerin etrafındaki boşlukların arttığı tespit edilmiştir. Deformasyon etkisiyle birlikte inküzyonların birim alandaki dağılımı olan alan oranı artmış ve malzemenin hidrojen tutma kabiliyeti iyileşmiştir [93].



6.1 Balık Pulu Kusuru Nedir?

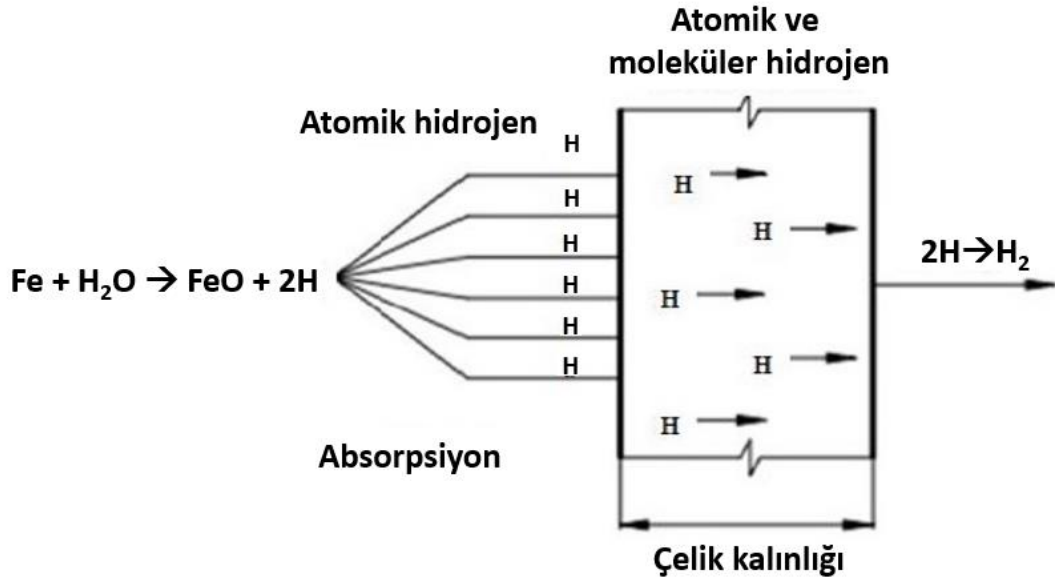
Çelik ve emaye kaplama katmanı arayüzeyinde hidrojen atomlarının birleşerek moleküler hidrojen oluşumuna bağlı oluşan basınç ile birlikte kaplamanın yüzeyden atması olayına balık pulu (fish scale) denmektedir [94]. Balık pulu oluşum mekanizması Şekil 6.1’de, kusur görünümü Şekil 6.3’te görülmektedir.



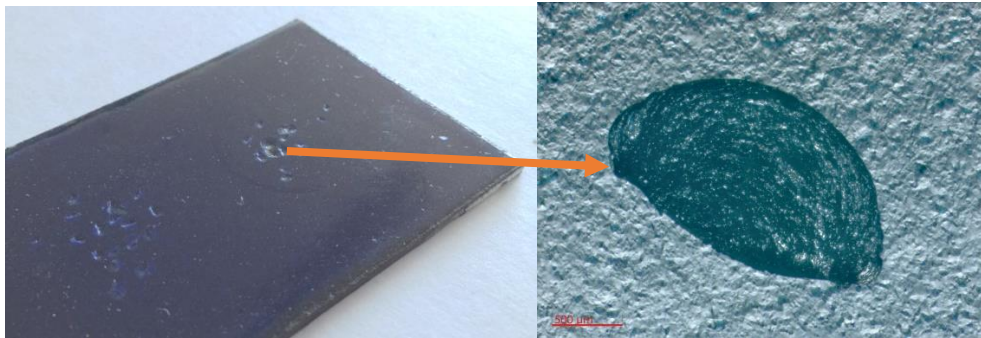
Şekil 6.1 Balık pulu oluşum mekanizması

Emaye kaplama ve fırınlama işlemi tamamlandıktan çok uzun süre sonra da balık pulu kusurunun oluşabildiği bilinmektedir. Kusurun ilk meydana gelişiyle birlikte kusuru ortadan kaldırmak alınabilecek bazı aksiyonlar ve yapılacak tamir işlemleri ile mümkün olsa bile zaman ve ekonomiklik açısından zordur. Çelik yapısı balık pulu oluşumuna dirençli özel tasarlanmış bir kalite değilse balık pulu oluşur. Bu nedenle emaye kaplamaya uygun saclarda balık pulu kusurunun önlenmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 6.3’te emaye kaplanmış bir tepsinin yüzeyinde oluşan balık pulu kusuru görülmektedir. Balık pulu oluşan yüzeylerde kaplamada deformasyon görülür. Tek yüzey kaplama uygulamalarında hidrojen kaplanmayan yüzeyden çıkma imkânı varken bu kusur daha çok çift kat / çift yüzey emaye kaplamalarda oluşur [95-96]. Çelik malzeme kesitinde kalınlık boyunca atomik ve

moleküler hidrojen hareketi Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Şekilde görüleceği üzere emaye kaplama fırını atmosferinde bulunan nemin çelik ile teması sonucu sac malzeme yüzeyi oksitlenmekte ve atomik hidrojen çelik malzeme içerisinde absorbe olmaktadır. Hidrojenin çelik içerisinde mobilitesi sonucu kaplanmış malzemede kaplama –çelik arayüzeyinde biriken atomik hidrojen moleküler forma geçerek sac malzemenin diğer yüzeyinden çıkmak ister. Hidrojenin çelik içerisindeki bu mobilitesini engelleyici yörelerin dağılımı ve malzeme kalınlığına bağlı olarak hidrojen geçirgenlik süresi değişmektedir. Hidrojen geçirgenlik süresi yüksek olan malzeme geçirgenlik direnci yüksek olup balık pulu kusuru oluşum riskini azaltmaktadır [97-98].



Şekil 6.2 Çelik malzemede kalınlık boyunca atomik hidrojen hareketi



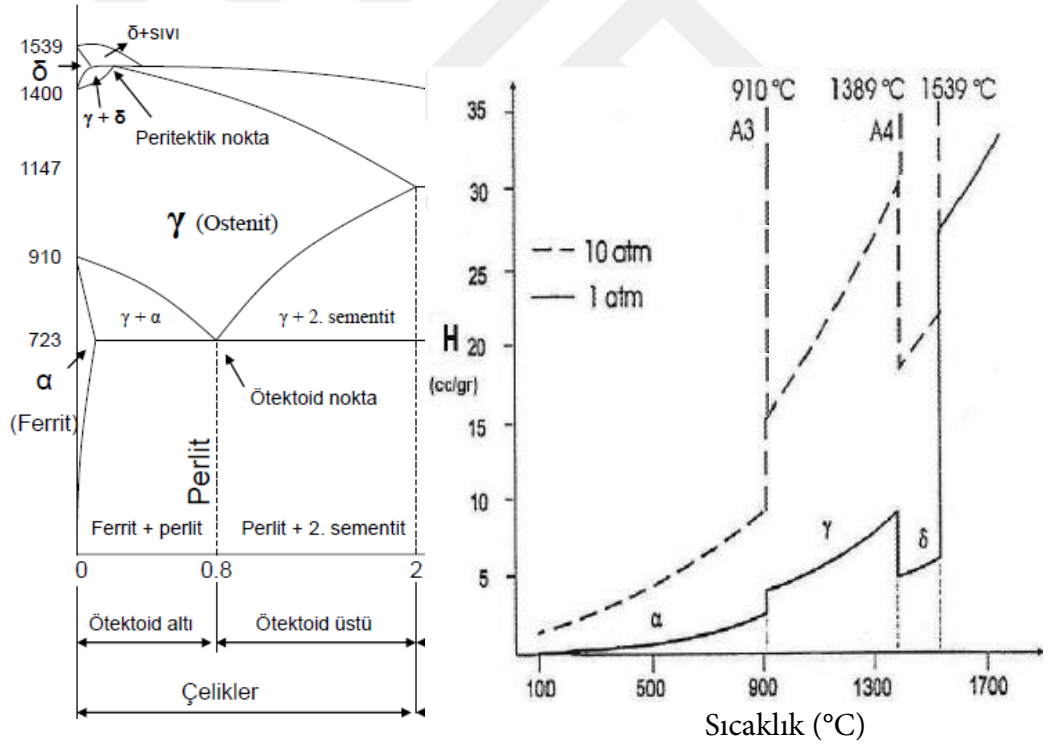
a)

b)

Şekil 6.3 a) Balık pulu kusuru yüzey görünümü, b) X100 stereo mikroskop görüntüsü

6.2 Balık Pulu Kusur Oluşum Mekanizması

Bu kusurun ortaya çıkma mekanizması şöyle açıklanabilir. Emaye kaplama işlemi sonrası fırınlama sürecinde hidrojen atomik olarak çelikte çözünür. Fırınlama sıcaklığı arttıkça hidrojen çözünürlüğü artış gösterir. Hidrojen çözünürlüğünün artması fırınlama sıcaklıklarında (820-870°C) çelik malzemenin ferrit fazından östenit fazına dönüşümünün oluşmasıdır (723°C). Östenit fazında hidrojenin çözünürlüğü ferrit fazına kıyasla daha yüksektir. Fırınlama işleminden sonraki soğuma aşamasında mevcut ferrit fazına dönüşüm olunca hidrojenin çözünürlüğünde azalma meydana gelir. Hidrojen atomları çelikten difüze olarak moleküler (H_2) yapıya dönüşür ve emaye/çelik arayüzeyinde birikir. Hidrojenin oluşturduğu lokal yüksek basınç yörelerinden hidrojen emaye kaplama yüzeyini yarım ay formunda atma/deformasyon meydana gelir. Bu kusur balık pulu olarak tanımlanır [99].



Şekil 6.4 Çelik fazlarında hidrojen çözünürlüğü

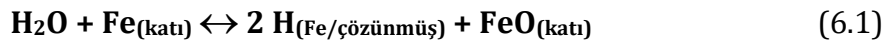
Şekil 6.4'te görüldüğü gibi her faz için hidrojen çözünürlüğü sıcaklıkla artmaktadır. Faz dönüşümleri ile hidrojen çözünürlüğünde önemli farklar ortaya çıkmaktadır. Şekilden hidrojen çözünürlüğünün sıvı demirde en yüksek olduğunu, katılaşma sonrası oluşan δ fazındaki hidrojen çözünürlüğünün sıvıya kıyasla önemli miktarda

Tablo 6.1 Balık pulu kusuruna neden olabilecek hidrojen kaynakları [101]

Proses/Kaynak	Hidrojen Kaynağı
Çelik Üretim Prosesi	• Çelik içinde çözünmüş hidrojen ○ Asitleme öncesi çözünmüş hidrojen ○ Asitleme kaynaklı çözünmüş hidrojen
Emaye Hammaddesi	• Hammadde de bulunan bağlanmış su (boraks vb.) • Fritte bulunan bağlanmış su (cam yapısında bulunan OH grupları) • Kilde bulunan bağlanmış su • Öğütme suyu ve diğer öğütme ilaveleri
Fırınlama	• Fırınlanan emayede bulunan nem • Fırın atmosferinde bulunan nem

Emaye yüzey gerilimi ne kadar yüksek olursa, yüzeye paralel balık pulu patlaması o kadar sığ olarak gerçekleşmektedir. Emaye kaplamada balık pulu problemini oluşturabilecek hidrojen kaynakları Tablo 6.1’de belirtilmiştir [101].

Çelik üretim prosesi süreci sonrasında çok düşük miktarda hidrojen içeriği (2-4 ppm) çelikte bulunmakta olup balık pulu kusuru oluşumu açısından bir sorun teşkil etmemektedir. Emaye hammadde veya fırın atmosferinde bulunan nem yüksek sıcaklıkta hidrojen kaynağı olarak etki etmektedir. Emaye kaplama fırınlama aşamasında hidrojenin çeliğe girişi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Petzhold ve Keeler yaptıkları çalışmalarda balık puluna neden olabilecek ana hidrojen kaynağının kilde bulunan bağlanmış su olduğunu belirtmişlerdir [101].

Yarım ay şeklinde atma olarak bilinen balık pulu kusuruna neden olabilecek diğer olası nedenler şu şekildedir [102];

- Emaye kaplamaya uygun olmayan çelik kalitesi kullanımı
- Su buharının fırın atmosferini kirletmesi
- Frit ve kil karakteristiği

- Yüzey işlemleri esnasında çok az veya çok fazla yüzeyi asitlemenin balık pulu oluşumunu tetiklemesi
- Fırınlama sıcaklığına uygun olmayan çok sert emaye kullanımı
- Aşırı kalın emaye tabakası
- Fırın içinde bulunan soğuk temas noktaları

6.4 Balık Pulu Kusurunu Önleme Yöntemleri

Balık pulu kusuru oluşumunu önlemenin en uygun yöntemi hidrojeni yapı içerisinde hapsedecek tuzak bölgeleri hazırlamaktır. Hidrojenin kabul edilebilir bir konsantrasyona indirgenmesi sadece mevcut tuzakların sayısı ve bağlanma enerjisine değil aynı zamanda emayeleme sırasında çelik tarafından absorbe edilen hidrojen miktarı ile de ilişkilidir. Bu nedenle yalnızca hidrojenin miktarını kontrol edebilecek tuzak bölgeleri değil yüzeye difüze olup kaplama da deformasyon oluşturabilecek hidrojen miktarı da değerlendirilmelidir [103-104]. Literatürde yapılan çalışmalara göre soğuk haddelenmiş çeliklerin balık pullanma direnci aşağıdaki faktörlere göre değişiklik göstermektedir.

- Karbon oranı ve karbür formu (karbür/ferrit arayüzü, ince sementit yapısı)
- Metalik olmayan inklüzyon sayısının arttırılması
- Yüksek oksijen, düşük alüminyum içeriği
- Küçük inklüzyon/partiküllerin olması
- Fırınlama sıcaklığında östenit fazının azalması

Emaye kaplama uygulaması için IF çeliği kullanıldığı durumda yüksek Mn oranı ve yüzey kumlama işlemi yüzey özelliğini iyileştirileceği için balık pulu direncini artırıcı yönde etki eder [105]. Balık pulu kusurunu önlemeye yönelik alınabilecek olası tedbirler ve önlemler Tablo 6.2'de gösterilmiştir [102].

Tablo 6.2 Balık pulu kusurunu önlemeye yönelik alınabilecek olası tedbirler ve önlemler [102]

Kusur	Olası Önleme Yöntemleri
Balık Pulu	• Çelik kalitesinin emaye kaplamaya uygunluğunun kontrol edilmelidir (EK/ED seçimi yapılacak uygulamaya göre değişmektedir). • Fırına ıslak mal yüklenmemeli. Fırınlamadan önce kurutmanın tamamlandığından emin olunmalıdır. • Fırın atmosferine giren yanma ürünleri kaynaklarını ortadan kaldırılabilir. • Bazı fritler ve killer balık pulu eğilimini şiddetlendirebilir. Genellikle zayıf bir kabarcık yapısı sergileyenlerdir. Frit veya frit/kil kombinasyonunu değiştirebilir. • Kaplama öncesi yüzey ön işlemlerinin doğruluğunu kontrol edilmesi (kumlama, asitleme vb). Doğru yöntemin uygulanması gerekir. • Yapılacak uygulamaya göre doğru emaye hammaddeleri tercih edilebilir. • Emaye kaplama kalınlığının azaltılabilir. • Temas noktalarındaki yığın azaltılabilir.

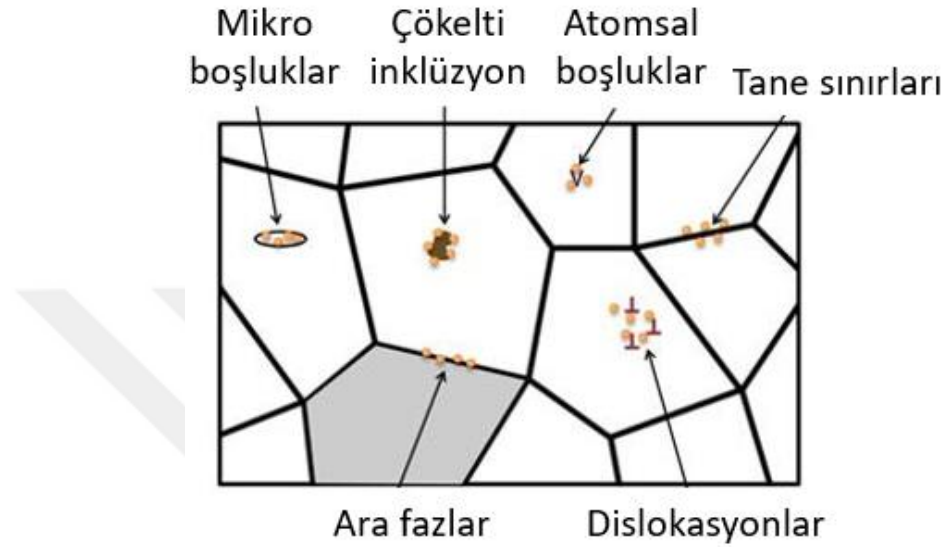
6.5 En Yaygın Kullanılan Tuzak Bölgeler

Çelik içyapısında bulunan hidrojenin yüzeye difüze olmasına engelleyen yapılara “tuzak” denmektedir. Tuzaklar emayeleme işleminden sonra hidrojenin yakalanmasından sorumludur. Yakalanan hidrojenin yanı sıra, emayelemeden sonra belirli bir miktar hidrojen ferrit matrisinde serbest kalır ve balık pulu oluşumunun ilk nedenidir. Balık pulu oluşumunu önlemek için çelik içyapısında tuzak bölgeler ve bu bölgelerin sayısı çok önemlidir. Bozunabilen ve bozunamayan tuzak bölgelerin tanımı hidrojen atomlarının bağlanma enerjisi ile ilişkilidir [106-108].

Tane sınırları, dislokasyonlar, boşluklar, mikroboşluklar düşük bağlanma enerjili bölgeler olup bozunabilen tuzak bölgelerdir [109-110].

Nitrür, karbür, sülfür, karbonitrür ve metalik olmayan inklüzyonlar ise yüksek bağlanma enerjisine sahip bozunmayan tuzak bölgelerdir [111-112].

Çelik içyapısında hidrojenin mobilite kabiliyetini azaltıcı etki gösteren bu tuzak bölgeler balık pulu direncini artırıcı yönde fayda sağlamaktadır. Bahse konu olan tuzak bölgeler Şekil 6.6’da gösterilmiştir [116].



Şekil 6.6 Balık pulu oluşumunu önleyici tuzak bölgeler

Metal malzemede en yaygın fiziksel tuzak bölgeler mikro boşluklardır. Mikro boşluklar, çeliğin balık puluna karşı direncini önemli ölçüde artırır ve soğuk haddelenmiş emaye çelik levhalarda kolayca bulunur. Mikro boşluklar haddeleme işlemi sırasında karbürlerin kırılmasıyla oluşan yörelerdir. Diğer yandan, sıcak haddelenmiş çelik levhaların mikro boşlukları yoktur ve daha hassastırlar.

Kimyasal olarak hidrojen tutucular metalik inklüzyonlar/çökeltiler, karbürler, metalik olmayan inklüzyonlardır. Özellikle Ti içerikli IF emaye kalitelerinde $Ti_4C_2S_2$, TiN, TiC, TiS, Ti (C, N) bulunmasının yanında MnS, TiAl, Al_2O_3 gibi yapılarda hidrojen geçişine engel teşkil eden içyapıda bulunan inklüzyonlardır [114].

Tespit edilen diğer tuzak bölgeler Ti gibi bazı çözünmüş elementlerin atomları ve aralarındaki arayüzler matris ve çökeltiler ile metalik olmayan yapılardır (karbürler, nitrürler, sülfürler, oksitler vb.). Tuzaklar aynı zamanda tane sınırları, dislokasyonlar, arayüz matrisi-çökeltileri veya ikinci fazlar ve çeşitli kafes kusurlarıdır [115]. Bu yöreler hidrojen için tuzak görevi görmektedir. Hidrojen atomu difüzyonu esnasında tuzak bölgelere tutsak edilen hidrojenin geçişi metal

kesiti boyunca uzamakta ve yüzeyden çıkışı güçleşmektedir. Hidrojen taşıma hızındaki azalma istenen bir durumdur. Tersine çevrilebilir ve geri döndürülemez tuzakların etkisinin daha iyi bilinmesi, balık pullanma direnci garantili bir ürün elde etmek için çelik üretiminde (kimyasal bileşim ve termomekanik işleme) önem arz etmektedir.

Düşük alaşımlı çeliklerde hidrojen tuzakları üzerine teoriler iyi bilinmektedir. Az miktarda alaşım elementinin bile hidrojen difüzyonunu ve çözünürlüğünü önemli ölçüde etkileyebileceği gözlemlenebilir. Özellikle TiC çökeltileri hidrojen geçirgenlik davranışını önemli ölçüde değiştirebilir. TiC, matris-çökelti arayüzünün tutarlılık derecesi ile bir bağlayıcı enerji değişkenine sahip olan geri dönüşü olmayan bir tuzak olarak kabul edilmiştir. Pressouyre ve Bernstein'a göre, tutarsız çökeltiler, yüksek bağlanma enerjisine sahip ($\Delta E_x > 85$ kJ/mol) geri dönüşü olmayan tuzak bölgeleri oluşturur [115]. Öte yandan Takahashi çökeltilerinin (< 100 Å) en etkili hidrojen yakalama yerleri olduğunu gözlemlediler. Ti yer alan atomları, $\Delta E_x = 27$ kJ/mol ile hidrojen için tersinir tuzaklar olarak kabul edilmiştir. Hidrojen difüzyonu dolaylı olarak östenitik tanelerin yeniden kristalleşme oranını etkileyen karbonun varlığından etkilenebilir. Östenitik tane boyutunun incelenmesi $\gamma \rightarrow \alpha$ dönüşümünde daha küçük ferrit tane boyutu sağlamaktadır. Tane sınırlarının hidrojeni yakalama etkisinin genellikle bozunabilir olarak kabul edilir. Birim hacim başına tane yüzeyi ile orantılıdır, tane boyutu ne kadar küçükse, hidrojeni tutma kapasitesi o kadar büyük olur [106].

7.1 Derin Çekme İşlemi

Sac malzemenin şekillenebilirliği, plastik deformasyon yoluyla belirli bir şekle hatasız ulaşabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Sac malzemenin özelliklerini matematiksel bir biçimde tanımlama, ifade etme ve bu özellikleri mekanik testlerden elde edebilmek, şekillenebilirliğini değerlendirmek için gereklidir [116-117].

Çelik malzemeler otomotiv parçaları, mutfak gereçleri ve endüstriyel ürünlerin üretimleri kapsamında birçok değişik parça geometrilerinde şekillendirilebilirler. Sac malzeme şekillendirme proseslerinde malzeme bir taraftan gerilir (uzama) diğer taraftan sıkıştırılır (büzülme) ve nihai formunu alır. Metal şekillendirme uygulamaları genellikle derin çekme ve germe ağırlıklı olmak üzere yapılmaktadır.

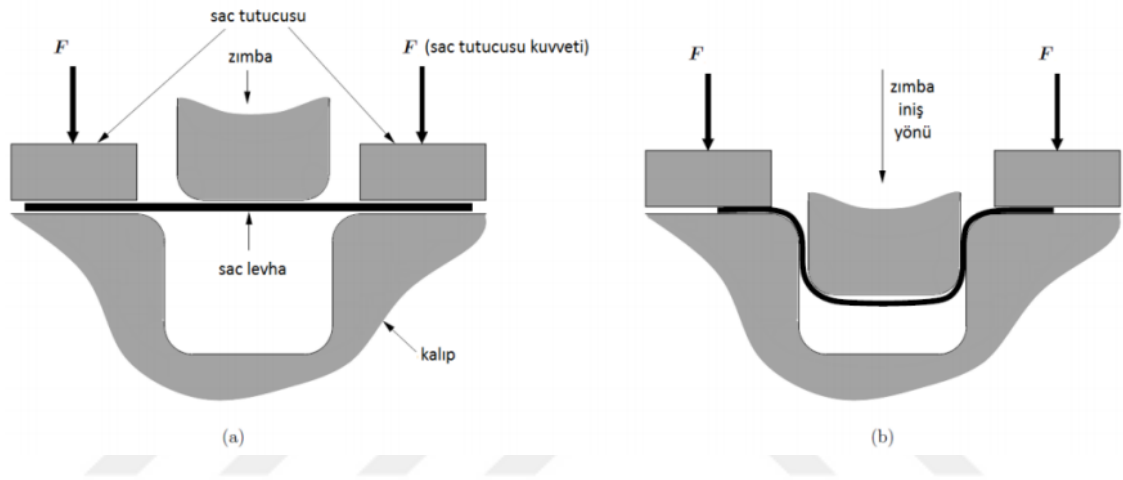
Derin çekme veya sıvama olarak da yapılan işlemlerde yaygın olarak düz sac, bir zımba kalıp sistemi ile üç boyutlu forma getirilir. Derin çekme işlemi akabinde oluşturulan kabın (veya ara ürünün) kalınlığı taslak kalınlığından çok farklı değildir. Germe yöntemiyle yapılan şekillendirme işlemlerinde derin çekmeden farklı olarak sac malzeme kalınlığında belirgin bir şekilde azalma meydana gelir.

Metal şekillendirme yöntemleri; sıvama, bükme, kesme, gererek şekillendirme ve derin çekme olarak sınıflandırılabilir. Kesme işlemi hariç diğer sac şekillendirme uygulamalarında sac malzeme bir taraftan gerilerek, diğer taraftan sıkıştırılarak nihai şeklini almaktadır. Böylece düz plaka parçaların şekillendirme işlemleri gerçekleştirilir [118].

Derin çekme işlemi, düz bir metalik sacdan üç boyutlu bir kab elde etme işlemi olarak tanımlanabilir. Derin çekme uygulamalarında zımbanın, dolayısıyla elde edilen ürünün tabanı düzdür. Yuvarlak ya da daha farklı taban geometrisine sahip parçalarda derin çekme işlemi de uygulanır [118].

Sac şekillendirme sürecinde en yaygın uygulamalardan biri derin çekme işlemi olup bu yöntem yaygın olarak otomotiv, beyaz eşya, ambalaj vb. sektörlerde parçaların imalatında uygulanmaktadır [119].

Derin çekme prosesi iki adımdan oluşmaktadır. İlk etapta sac malzemenin yerinin değişmemesi için baskı plakalarına bir kuvvet uygulanır. İstenen derinliğe ulaşana kadar sac zımba ile kalıp boşluğuna doğru itilir. Şu aşamada boşluk süresince kalınlık değişimi, sac yüzeyinde oluşan gerilmeler ve köşelerindeki yer değiştirmeler gibi durumlar incelenmektedir [120].



Şekil 7.1 Derin çekme işlemi [121]

7.2 Şekillendirme Analizi

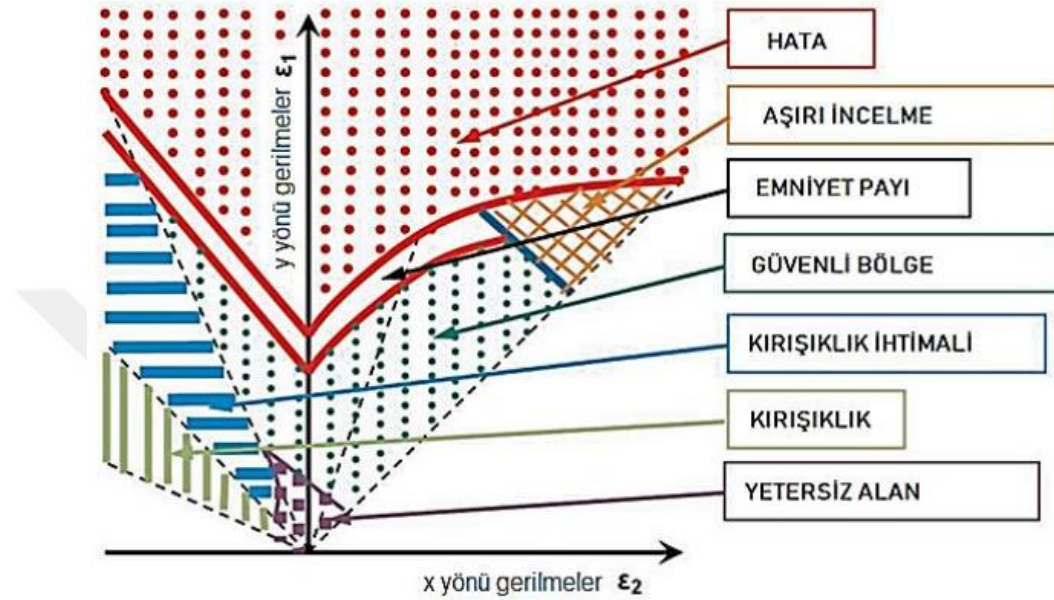
7.2.1 Şekillendirme Sınır Diyagramlarının Yorumlanması

Sac malzemenin farklı şekil değiştirme şartlarında şekillendirme sınırları “Şekillendirme Sınır Diyagramı (FLD)” yardımıyla incelenebilmektedir. Şekillendirme sınır diyagramları, plastik şekil verme prosesinde oluşan hataların/kusurların analizi ve çözümlerinde kullanılırlar [122].

Şekil 7.2’de temsili bir FLD verilmiştir. Şekillendirme sınır diyagramının sol tarafı tek eksenli çekme ile düzlem birim şekil değişimine kadar olan kısmı ifade eder. Sağ tarafı ise; düzlem birim şekil değişiminden iki eksenli germe bölgesini göstermektedir. Şekillendirme diyagramının sağ kısmında büyük ve küçük birim şekil değiştirmenin pozitif olduğu yer görülürken sol tarafında ise negatif olduğu bölge görülür. Şekillendirme sınır diyagramının üst kısmında olan bölge

deformasyon değerleri kusuru (hatayı) gösterirken, altta kalan deformasyonlar ise güvenli alanı gösterir.

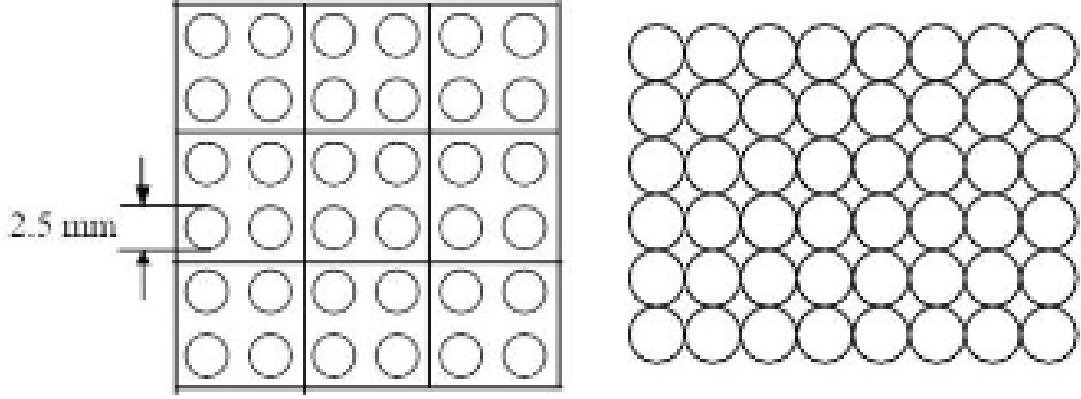
Yüzeydeki birim şekil değişimlerinin tespiti ile şekillendirme sınır eğrileri (Şekil 7.2) elde edilerek sonlu elemanlar yazılımına malzeme girdileri işlenmesiyle, üretimde karşılaşılabilecek hataların erken tespitini mümkün kılmaktadır [123].



Şekil 7.2 Şekillendirme sınır eğrileri- FLD (Forming Limit Diagram)

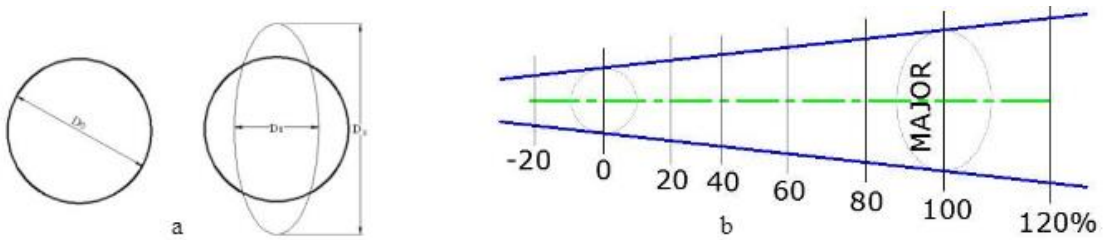
7.2.2 Şekillendirme Sınır Diyagramlarının Oluşturulması

Şekillendirme sınır diyagramlarının oluşturulması amacıyla malzeme yüzeyinde şekillendirme esnasında farklı uzama koşullarının oluşturulması gerektiği bilinmektedir. Bahsedilen uzama koşulları değişik test yöntemlerinin biri veya birkaçı birlikte kullanılarak sağlanmaktadır. Uygulanan test yöntemine göre uygun ebatlarda hazırlanan numunelerin yüzeyine elektrokimyasal ve fotokimyasal desen oluşturma tekniklerden biri kullanılarak oluşturulur. Dairesel desenlerin tüm yüzeyi kaplayacak şekilde iki noktanın belirli bir mesafede fakat temassız veya karelerle bölünmüş alanların içine çizilen desenler (Şekil 7.3) gibi birkaç farklı formda çeşitleri vardır [124].



Şekil 7.3 Sac malzemenin üzerine oluşturulan dairesel desenler [124]

Kullanılacak test yöntemine uygun olarak hazırlanan numune yüzeyine dairesel desenler çizdirildikten sonra yırtılma gerçekleşinceye kadar şekillendirme işlemi devam eder. Şekillendirme işlemi öncesi 'Do' çapında (Şekil 7.4) olan daireler şekillendirme sonrası deformasyon sonucu elips formuna dönüşür. Şekil değiştirmiş dairenin büyük eksenini 'D1' (major) ve küçük eksenini 'D2' (minor) yönlerindeki metal yüzeyde meydana gelen birim uzamayı ifade eder. Bu eksenler kullanılarak büyütme gözlükleri, mikroskop veya esnek ölçüm çubukları kullanılarak gerçekleştirilen ölçmelerle birim şekil değiştirme uzamaları ölçülür. Şekil değiştirme miktarının belirlenmesi için kullanılan başka bir yöntemde Mylar bandıdır (Şekil 7.4.b). Bu bant direk ölçüm gerçekleştirmek amacıyla kullanılan şeffaf bir ölçektir. % gerinme değeri bu ölçek yardımıyla belirlenebilir. Boyun verme, yırtılma bölgelerindeki veya bu bölgelere yakın deforme olmuş daireler ölçülerek en büyük birim uzama değerleri belirlenir. Gerçek uzama formüllerinden elde edilen değerlerle FLC diyagramı oluşturulur [125].



Şekil 7.4 a) Şekil değiştirme öncesi ve sonrası dairenin görünümü ve b) Mylar bandı [126]

ISO 12004'e göre şekillendirme sınırı diyagramı (FLD) sac metal şekillendirme sürecinde kritik bir diyagramdır. Şekillendirme sınır diyagramı yardımıyla iki kademeli bir şekillendirme testinde gerçekleştirilen uygulamalarda kritik deformasyonlar oluşturulur. Elde edilen sonuçlar bir sonraki aşamada gerçek bileşenin formunda meydana gelen değişikliklerle kıyaslanır ve değerlendirilir [127].

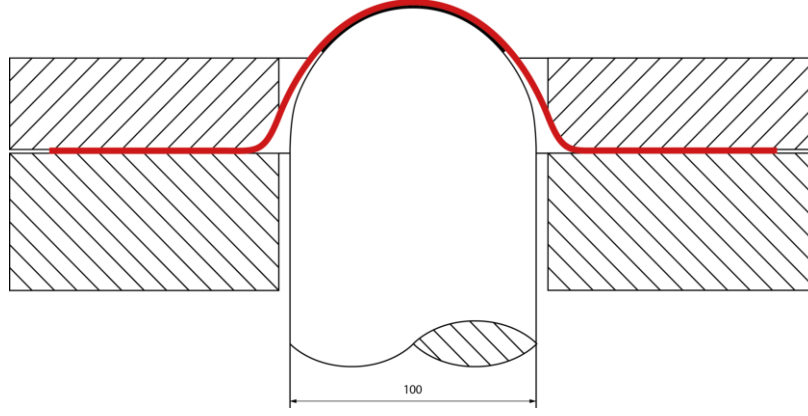
FLD yardımıyla bir taraftan malzemede problem yaşanabilecek sınırları belirlenebilirken diğer yandan çeliklerin şekillendirme özellikleri kıyaslanabilir. Bu test sayesinde özellikle ürün geliştirme çalışmalarında şekillendirme işlemi için istenen bir çeliğin üretimi sonrası yapılacak şekillendirme testleri ile zaman kaybı olmadan değerlendirilebilir. Ek olarak proses parametrelerinin optimizasyonu ile gerçekleştirilen üretilere malzemelerin deformasyon analizleri gerçekleştirilerek mevcut ürünlerinde kaliteleri artırılabilir.

Şekillendirme sınır diyagramları genellikle yassı zımba (Marciniak) ya da yarım daire biçimli kapama zımbası (Nakajima) göre sac malzeme numuneleri üzerinde derin çekme testleri ile belirlenir. Nakajima testi numune görselleri Şekil 7.5'te gösterilmiştir.



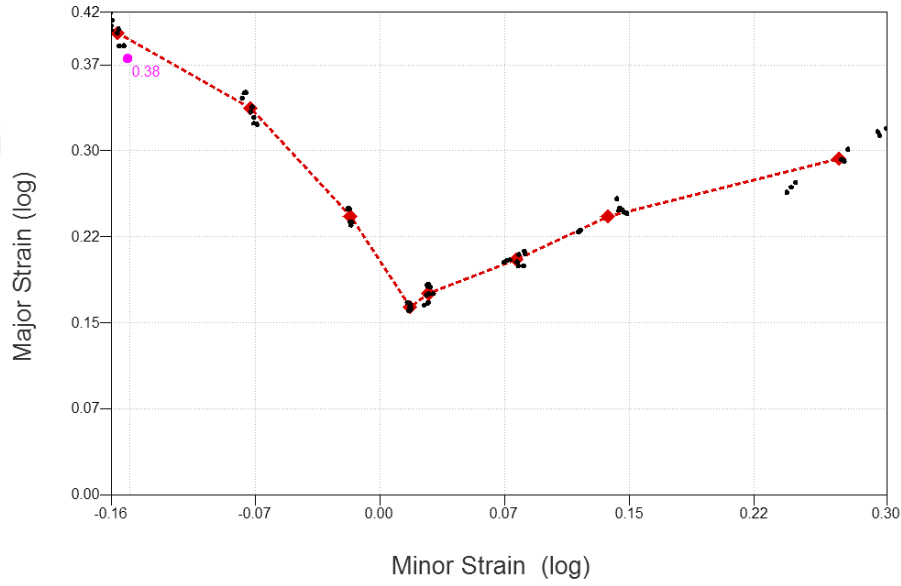
Şekil 7.5 Nakajima testi numune görselleri [127]

Nakajima'ya göre limit deformasyon eğrisi, yarım daire biçimli bir kapama zımbası ile gerçekleştirilir. Kalıbın görseli Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6 Nakajima kalıbı görseli [127]

Farklı numune formlarında elde edilebilen şekil değişiklikleri, bir malzemenin şekillendirme sınır diyagramını tanımlar. Kural olarak, her bir geometri için üç numune yapılır ve her numune üzerinde üç kesim gerçekleştirilir. Deformasyon sınır eğrisi için minimum 3 numune şekli test edilir (aşağıda 8 adet vardır). Örnek bir FLC diyagramı Şekil 7.7’de gösterilmiştir.



Şekil 7.7 Örnek FLC diyagramı [127]

Son yıllarda artan sac şekillendirme işlemleri sonrasında üretimde karşılaşılan hataların erken tespiti için sonlu elemanlar yazılımı yaygın olarak tercih edilmektedir [128].

8.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, üstün şekillenebilirlik ve emaye kaplanabilme özelliklerinden dolayı beyaz eşya sektöründe yaygın kullanımı bulunan titanyum ile stabilize edilmiş arayer atomsuz (IF) çelik kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar için temin edilen IF çeliğinin kimyasal analizi Tablo 8.1’de gösterilmiştir.

Tablo 8. 1 Kullanılan IF çeliği kimyasal analiz sonuçları (%)

Standart	Kalite	C	Mn	P	S	Al	Ti
EN 10209	DC06ED	0,003	0,082	0,017	0,020	0,060	0,075

Soğuk haddeleme, tavlama simülasyonu ve şekillendirme testleri için gerekli numuneler ebatlandırılarak hazırlanmıştır.

8.2 Termodinamik Yazılım Simülasyonları

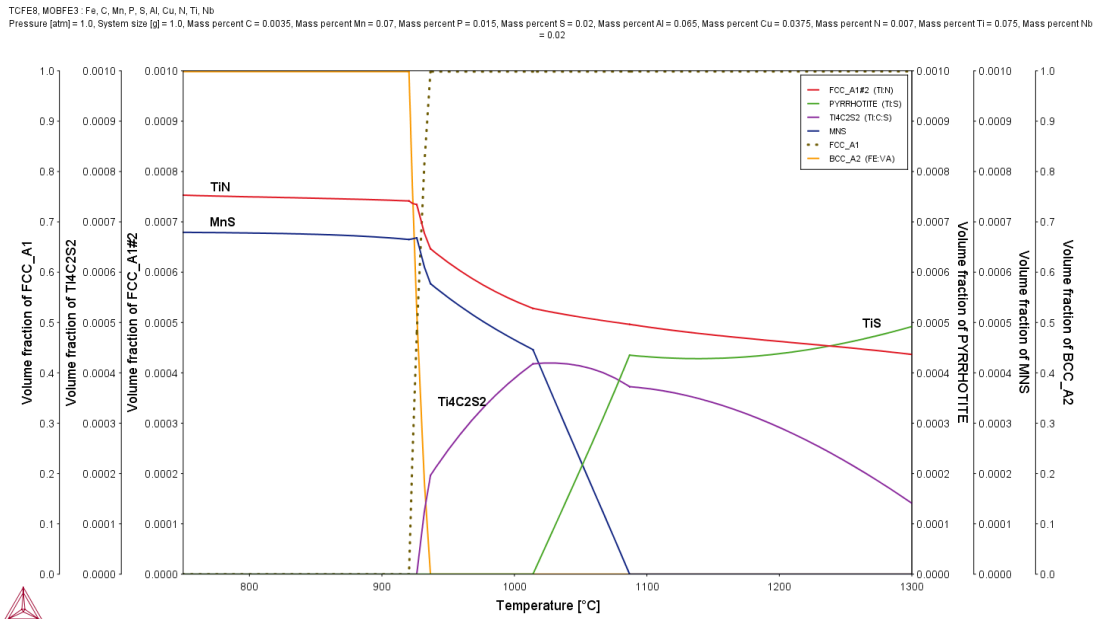
Çelik içyapısında oluşan içyapıların tayini amacıyla Thermo-Calc termodinamik yazılım programı kullanılarak ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Metalürjik tasarım yazılımları denge durumu ve kinetik koşulları göz önüne alarak termodinamik hesaplamalar doğrultusunda öngörüler yapmaktadır. Bu yazılım programları ile denge durumunda ve kinetik koşullarda metalürjik hesaplamalar gerçekleştirilebilmektedir. Ancak kinetik koşullar doğrultusunda yapılacak analizler, geniş teorik bilgi tabanına sahip olunmasını gerektirmekle birlikte çeşitli modellerin oluşturulmasını zorunlu kılmaktadır. Denge durumunda Thermo-Calc ile yapılan yazılımsal simülasyon çalışmalarında elde edilen sonuçların, tasarım aşamasında kritik sıcaklıklar açısından fikir verebilecek düzeydedir.

Thermo-Calc yazılımı aracılığıyla elde edilen denge durumu diyagramlarından,

- Sıcaklık ve kimyasal analize bağlı faz dağılımı,
- Bu fazların çözebilecekleri maksimum element miktarı,

- Faz oluşumu için itici güçler,
- Aktiviteler ve kimyasal potansiyeller,
- Faz diyagramları, potansiyel diyagramları ve pourbaix diyagramları,
- Başlangıç durumunda ve ısıtılmanın her adımında oluşabilecek faz-çökelti türleri gibi bilgilere erişilebilmektedir [129].

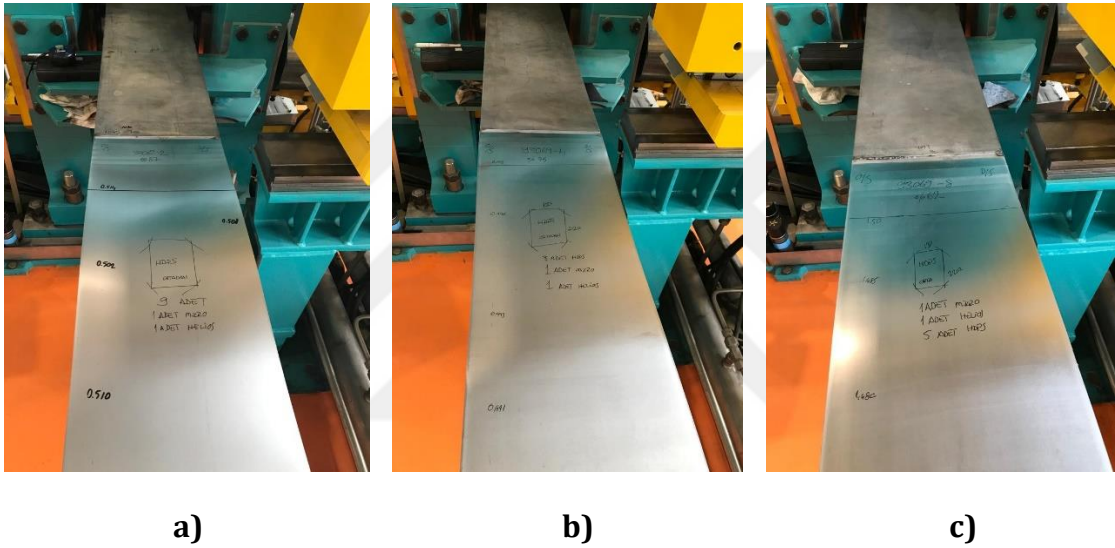
Soğuk haddeleme simülatörü ile tavlama simülatöründe fiziksel simülasyon testlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla sıcak haddelenmiş malzemelerden numune temin edilmiştir. İlgili numunelerin yüzeylerine kumlama işlemi yapılarak soğuk haddeleme işlemine hazır hale getirilmiştir. Ti içerikli ULC (çok düşük karbonlu) çeliğe ait kimyasal analiz değerleri üzerinden metalürjik yazılım programı kullanılarak çelik içyapısında oluşabilecek karbür, nitrür, sülfür ve diğer inklüzyon tipleri ve bu inklüzyonların oluşum sıcaklıklarına yönelik analiz yapılmıştır. Thermo-Calc metalürjik yazılım programı kullanılarak yapılan analizlerde içyapıda TiN, Ti₄C₂S₂, MnS gibi çökelti türleri tespit edilmiştir. Çökelti türlerinin oluşum veya çözünme sıcaklıkları değerlendirilmiştir. İlgili numunelerdeki çökelti türleri çelik üretim ve sıcak haddeleme proseslerinde oluşmaktadır. Numuneye ait metalürjik yazılım çıktısı olan analiz sonucu Şekil 8.1’de verilmiştir. Grafikte x eksenini sıcaklığı y eksenini fazların hacimsel oranını ifade etmektedir.



Şekil 8.1 Sıcaklığa bağlı içyapıda oluşan çökelti türleri

8.3 Soğuk Haddeleme Simülasyon Testleri

Erdemir’de sıcak haddelenmiş DC06ED kalite sac malzemelerden numuneler temin edilerek soğuk haddeleme simülatörüne uygun ebatlarda numune hazırlama işlemleri yapılmıştır. Soğuk haddeleme işlemi öncesinde 2,85 mm ve 4 mm olan sıcak haddelenmiş malzeme kalınlığının nihai kalınlığının 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm kalınlıklarda olacak şekilde %47 ve %88 aralığında değişen miktarlarda soğuk haddeleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Haddelenecek numuneler plazma kaynak yöntemiyle taşıyıcı plakalara kaynatılmıştır. Soğuk haddeleme simülatöründe yapılan ezme işlemi sonrası haddelenen numuneler Şekil 8.2’de gösterilmektedir.



Şekil 8.2 Soğuk haddelenmiş numuneler; a) 0,5 mm, b) 1 mm, c) 1,5 mm.

8.4 Tavlama Simülasyon Testleri

Soğuk haddelenen malzemelerden temin edilen full hard (soğuk haddelenmiş, tavlınmamış) numunenin rekristalizasyon (yeniden kristalleşme) sıcaklığının belirlenmesine yönelik Gleeble Termal Simülasyon cihazında tavlama testlerinin gerçekleştirilmesine yönelik ısı çevrimler belirlenmiştir. Gleeble 3500 termal-mekanik test ve proses simülasyon cihazında sıcak/ılık çekme ve basma testi, düzlem deformasyonlu basma, ergitme ve katılaşma, dilatometre / faz dönüşümleri, sürünme/gerilim kopması, termal/mekanik yorulma, CCT/ TTT diyagramlarının belirlenmesi gibi malzeme testlerinin yapılmasına ilave olarak sürekli döküm, sıcak haddeleme, şerit tavlama (CAL), ısı işlem ve kaynak gibi proseslerin simülasyon testleri yapılabilmektedir [130].

Soğuk haddelenmiş (full hard) malzemelerin rekristalizasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla Gleeble Termal Simülasyon cihazında tavlama testleri yapılmıştır. Testin gerçekleştirildiği kabin ve test numuneleri Şekil 8.3'te gösterilmiştir. Test kapsamında numuneler 4°C/s hızla (bu kalite için Erdemir Sürekli Tavlama Hattında kullanılan ısıtma hızı) 25°C sıcaklık aralıklarıyla 600°C'den başlayıp 1000°C'ye kadar çıkarılarak hızlı soğutma gerçekleştirilmiştir.



a)



b)

Şekil 8.3 a) Gleeble termal simülasyon cihazı test kabini, b) Test numuneleri

Soğuk haddeleme simülatöründe farklı oranlarda ezme uygulanan numuneler kesilerek tavlama simülasyon numunesi hazırlanmıştır. Tavlama simülasyonu için

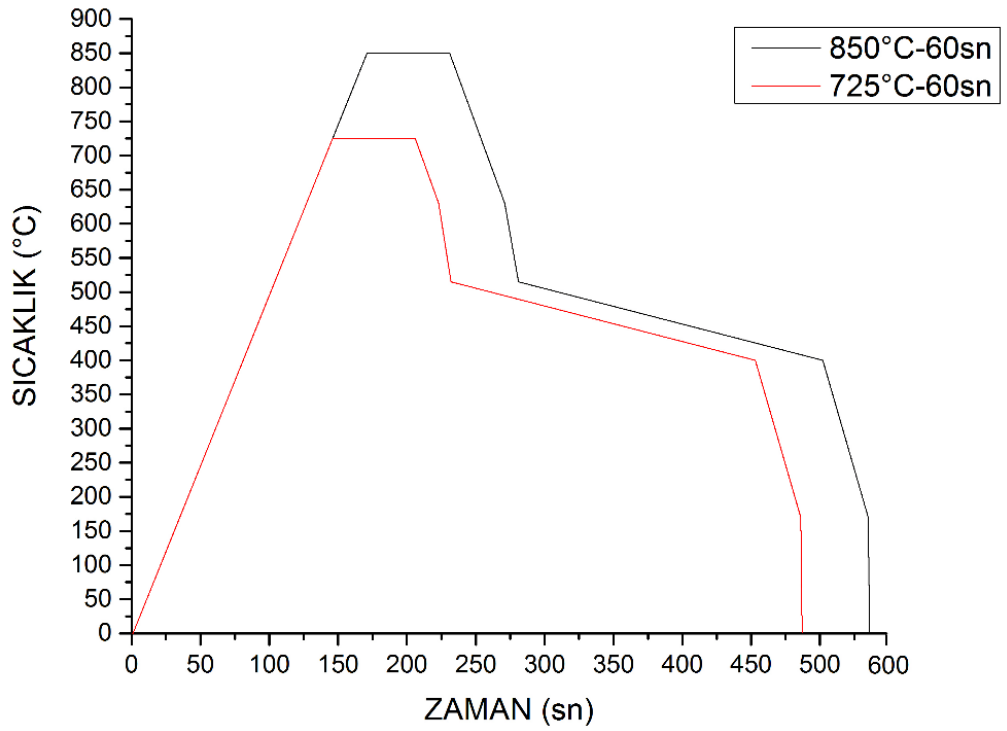
130x220mm ebatlarında hazırlanan numune örneği Şekil 8.4'te gösterilmiştir. Tavlama simülasyonu sonrası çıkarılacak olan hidrojen geçirgenlik testi numunesi 50x120mm olup simülasyon numunesinden kesilerek hazırlanmaktadır.



Şekil 8.4 Tavlama simülasyonu numunesi ve hidrojen geçirgenlik testi numunesinin alındığı bölge

Tavlama ve Kaplama Simülatöründe daha önce Soğuk Haddelme Simülatöründe haddelenen 1 mm ve 1,5 mm numunelere gerçek hat parametreleri göz önüne alınarak 725°C ve 850°C sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır.

Tavlama ve Kaplama Simülatöründe yapılan testlerde kullanılan ısı çevrimleri gösteren sıcaklık ve zaman grafiği Şekil 8.5'de verilmiştir. Kırmızı renkli grafik 725°C'ye, siyah renkli olan ise 850°C'de tavlanan numuneye aittir.



Şekil 8.5 Tavlama simülatöründe uygulanan ısı çevrimler

Tavlama simülatöründe uygulanan ısı çevrimler sonrası ilgili malzemelerden numuneler temin edilmiş olup hidrojen geçirgenlik testleri ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

8.5 Şekillendirme Testleri

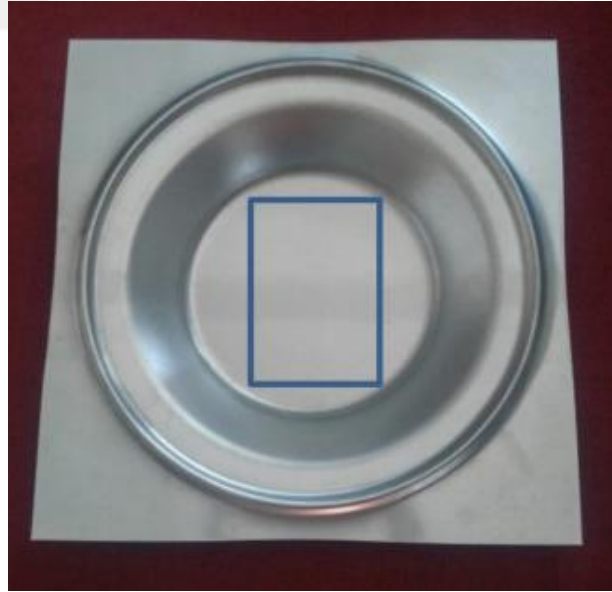
Nihai kullanıcıya ait imalat prosesini en doğru şekilde simüle etmek amacıyla şekillendirme testlerinin gerçekleştirilmesi kapsamında araştırma yapılmıştır. Şekillendirme testinin daha gerçekçi bir yaklaşımla gerçekleştirilmesi için standart çekme testi yerine Zwick BUP600 derin çekme test cihazında Marciniak kalıbı kullanılarak daha gerçekçi bir yaklaşımla şekillendirme testleri gerçekleştirilmiştir. Şekillendirme testleri için kullanılacak numune ebadı simülatörde üretilen numune ebatlarına kıyasla büyük olduğu için şekillendirme testleri için yine deneysel çalışmalarda kullanılan DC06ED kalite 0,8 mm numune Erdemir 2. Soğuk Haddehane Sürekli Tavlama Hattından temin edilmiştir. Derin çekilen form almış parçadan hidrojen geçirgenlik testi ve içyapı inceleme numunesi çıkarılmıştır. Derin çekme cihazı ve şekillendirilmiş numune Şekil 8.6'da gösterilmiştir.

Haddeleme yönü doğrultusunda 200x200 mm ebatlarında numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler Marciniak kalıbı kullanılarak ISO 12004

standardına göre derin çekme işlemi gerçekleştirilmiştir. Marciniak testi sac malzemede deformasyon esnasında gerçekleştirilecek tüm kombinasyonları içeren yaygın kullanılan bir şekillendirme tekniğidir [131,132].



a)

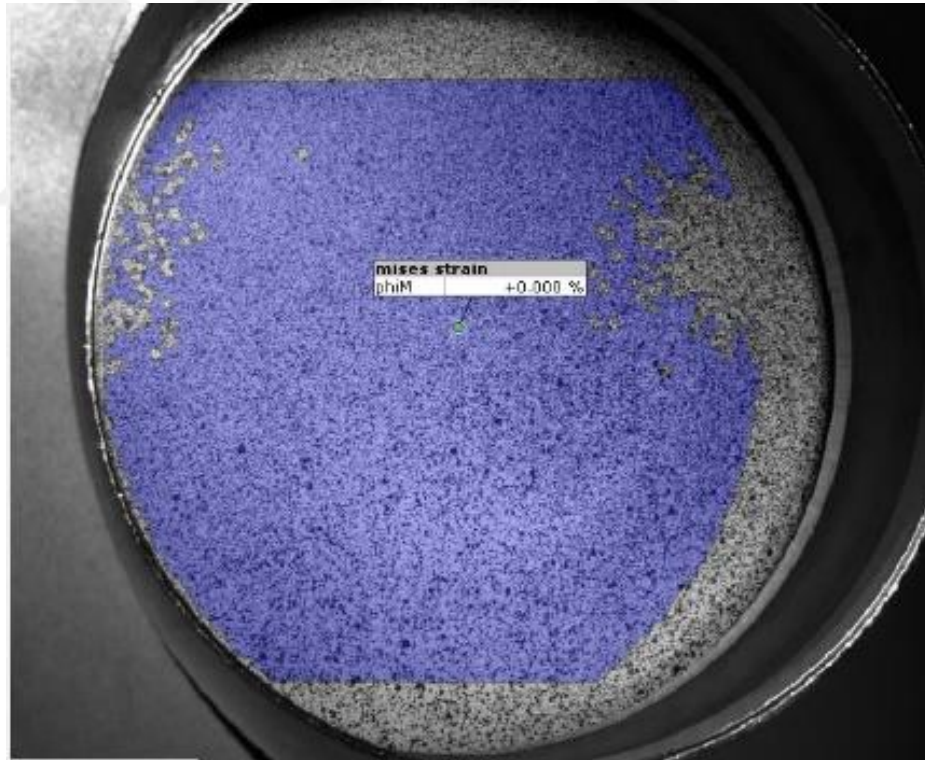


b)

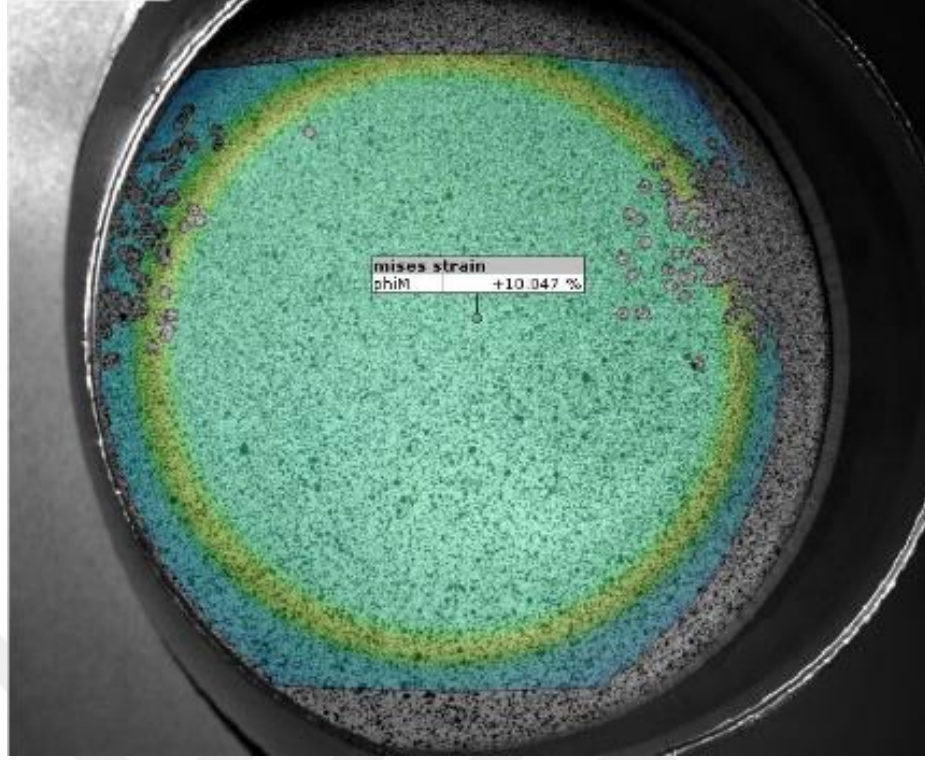
Şekil 8.6 a) Derin çekme cihazı, b) Şekillendirilmiş numune

Şekil 8.6-b’de mavi ile belirtilen 50x120mm’lik dikdörtgen bölge hidrojen geçirgenlik test numunesinin çıkarıldığı bölgedir. Şekillendirme işlemi sonra bu kısımdan CNC cihazında kesme işlemi yapılarak numuneler hazırlanmıştır.

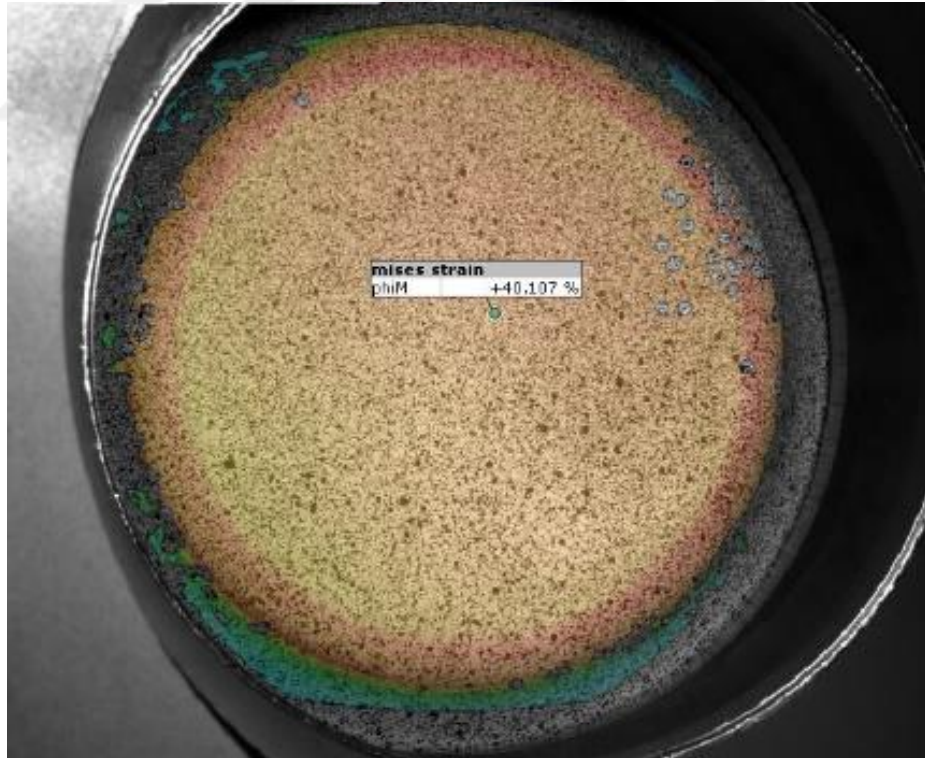
Derin çekme cihazında malzemeye uygulanan gerinimin ölçülmesi amacıyla GOM/Aramis optik gerinim ölçüm sistemi kullanılmıştır. Makine bir GOM/Aramis optik gerinim ölçüm sistemine ve veri toplama ve veri işleme yazılımı içeren bir bilgisayara bağlıdır. Aramis yazılımı, gerinim oranını hesaplamak için veri toplama ve veri işleme yeteneğine sahiptir [133]. Aynı zamanda, numunelerin yüzey gerinim ölçümü, Nakajima, çekme, bükme, kesme ve delik genişletme testlerinde malzeme özelliklerinin belirlenmesi, malzeme davranışının ayrıntılı gösterimi, elastik ve plastik düzgün şekil değiştirme arasında geçiş bölgeleri ile ilgili ölçümlerde kullanılmaktadır [133]. Gerinim değerleri hesaplanan numuneler Şekil 8.7’de gösterilmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 8.7 Numunelerin hesaplanan gerinim değerleri; a) 0% (Deformasyon uygulanmamış); b) %10 Gerinim uygulanan ve c) % 40 Gerinim uygulanan

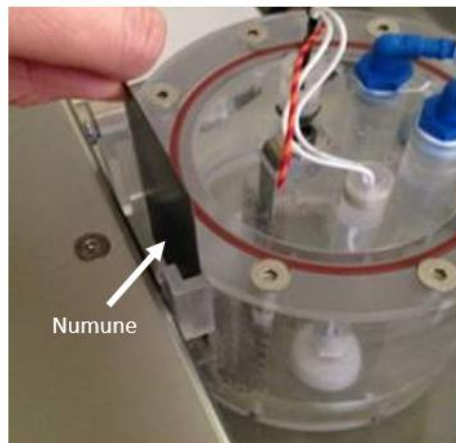
8.6 Hidrojen Geçirgenlik Testleri

Emaye kaplamaya uygun çeliğin hidrojen geçirgenlik direnci hidrojen geçirgenlik testi sonucuna göre değerlendirilir. EN10209 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun çelik standardı kapsamında tarif edilen testin tekrarlanamayan sonuçlar sağladığı bilinmektedir [135]. Ek olarak, bu testin gerçekleştirilmesi esnasında kanserojen ve mutajen kimyasal madde kullanımından dolayı problem oluşturduğu için tercih edilmemektedir. Doktora tezi kapsamında kullanılan hidrojen geçirgenlik test cihazı elektrokimyasal yöntemle hidrojen geçirgenlik ölçümlerini hassas ve doğru bir şekilde gerçekleştirmektedir. Ölçüm cihazı bir katı hal gaz sensörüne dayalıdır ve etkin hidrojen difüzyon katsayısını değerlendirerek sac metal numunelerin elektrokimyasal geçirgenliğini gerçekleştirebilmektedir [136].

Numuneler GRIT 600 vasıtasıyla ön yüzey temizliği yapıldıktan sonra hidrojen asetonlu ultrasonik bir temizleyici ile yıkanmıştır. 0,9 M CH_3COOH + 0,9 M CH_3COONa + %3 NaCl + %0,3 NH_4SCN saflaştırılmış su içeren bir test solüsyonu kullanılmış olup 10 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğu uygulanarak hidrojen geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojen difüzyon katsayısı D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hesaplanır.

$$D = d^2 \cdot (t_{\%63})^{-1} \cdot 6 \quad (8.1)$$

Hidrojen geçirgenlik katsayısının hesaplandığı bu formülde d kalınlık (cm), hidrojen geçişinin denge seviyesine geldiği $t_{\%63}$ geçirgenlik süresi (sn) ve hidrojen geçirgenlik katsayısı birimi cm^2/sn 'dir. Hidrojen geçirgenlik test kabini ve numune Şekil 8.8'de gösterilmiştir.



Şekil 8.8 Hidrojen geçirgenlik test kabini ve numune görseli

8.7 Mikroyapı İncelemesi

Metalografik incelemeler kapsamında ASTM E45 ve ASTM E112 standartları baz alınarak bütün incelemeler bu standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Faz karakterizasyonu çalışmalarında Marshall solüsyonu kullanılmıştır. Hidrojen geçirgenlik direnci için istenen tane boyutu, karbür yapısı ve inklüzyon yapıları analiz edilmiş olup içyapı özelliklerinde oluşan farklılıkların ortaya çıkarılması hedeflenmiştir. Numuneler Struers Secotom-50 hassas kesme cihazında mikroyapı incelemeleri için uygun ebatlara getirilir. Struers Citopress-20 model otomatik bakalite alma cihazında sıcak bakalite alma işlemi gerçekleştirilir. Bakalite alma cihazında bulunan hazne içine numuneler düşmeyecek şekilde uygun bir konuma yerleştirilerek haznenin içerisine karbon dolgulı elektrostatik toz bakalit doldurulur. Basınç, ısıtma ve soğutma süresi gibi parametreler ayarlanarak bakalite alma uygulamasına başlanır. Zımparalama aşamasında Struers-Tegra Pol-21 aparatında SiC zımparalar kullanılmakta olup sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1200 numaralı zımparalar kullanılarak işlem gerçekleştirilir. Numune yüzeyinin ısınmaması amacıyla yüzey su ile temas ettirilerek zımparalama yapılır. Struers-Tegra Force 5 cihazında (Şekil 8.9) parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Parlatma işleminde sırasıyla 6, 3 ve 1 mikron numaralı parlatma çuhaları ve ilgili adımlara özel elmas süspansiyonlar kullanılır.



Şekil 8.9 Parlatma cihazı

ASTM E45 ve ASTM E112 standartlarına uygun olarak x25, x100, x200 ve x500 büyütmelemlerde Nikon Epiphot 200 (Şekil 8.10) optik mikroskop ile içyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.10 Optik mikroskop cihazı

8.8 SEM İncelemeleri

Farklı büyütme oranlarında gerçekleştirilen incelemeler ile özellikle karbür, nitrür, karbosülfür fazlarında meydana gelen morfolojik değişimleri incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelemeler gerçekleştirilmiştir. Özellikle soğuk haddeme işlemi ve derin çekme işlemleri sonrası ikincil fazlarda meydana gelen değişimler detaylı karakterizasyon incelemeleri ile açıklanmıştır. Belirlenen numuneler üzerinden yapılan EDS analizleri ile karbür, nitrür, karbosülfür yapıları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. SEM incelemeleri Şekil 8.11’de gösterilen JEOL JSM 7100F taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.11 Taramalı elektron mikroskobu cihazı

EBSD (Electron Backscatter Diffraction) incelemelerinde kullanılacak numunelerin metalografik hazırlık aşaması farklılık göstermektedir. Parlatma işleminde 6 ve 3 μm parlatma kademelerinden sonra %2 nital ile ara dağlama uygulanmaktadır.

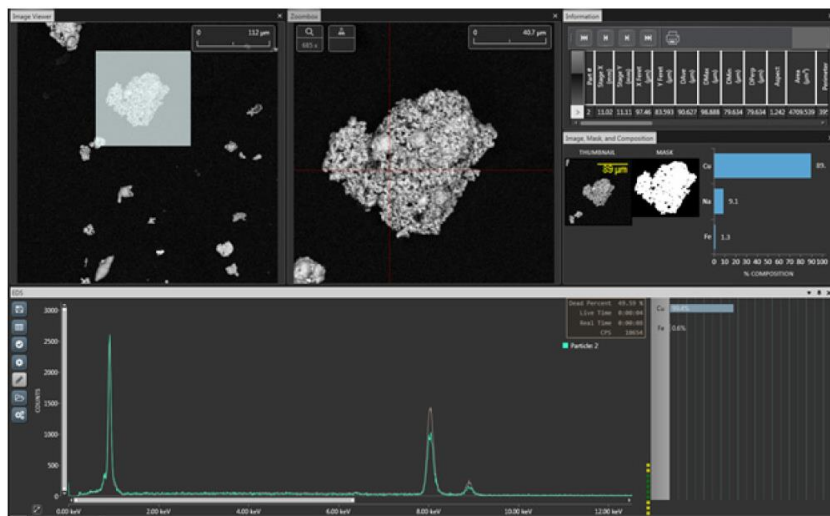
Ayrıca 1 µm parlatma kademesinden sonra colloidal silica solüsyonu (0,05 µm) ile 3 dk parlatma işlemi yapılarak yüzey hazırlanmaktadır. EBSD çalışmaları için Oxford Nordlys Nano EBSD dedektör ve TSL yazılımı kullanılmıştır. Doku karakterizasyonu için EBSD ölçümleri yapılmış ve tüm ölçümler hadde yönüne dik olarak gerçekleştirilmiştir.

8.9 Çökelti/İnklüzyon Analizi

Kantitatif olarak çökelti ve inklüzyon miktarını tayin etmek amacıyla Thermo Scientific Explorer-4 cihazında analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Explorer-4 cihazı; ivmelendirme voltajı, çözünürlüğü ve detektörleri inklüzyon tespitine yönelik olarak tasarlanmış SEM tabanlı EDS ataçmanı bulunan bir cihazdır. Explorer-4 ile çelik üretim prosesinde oluşan ve çeliğin özelliklerini olumsuz yönde etkileyen inklüzyonların boyut, adet, tip ve dağılım analizleri görüntü işleme yöntemi ve EDS analizleri ile otomatik olarak gerçekleştirilmektedir.

Detaylı inklüzyon karakterizasyonu sayesinde hem proseste hem de nihai üründe çelik temizliği kaynaklı yaşanan problemlere çözümler üretilebilmektedir. Proseste oluşan inklüzyonların kimyasal kompozisyonları belirlenerek üçlü faz diyagramları oluşturulabilmektedir [136]. Analizlerde, oksitler (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Cr_2O_3), Sülfidler (CaS , MnS , MgS), nitrürler/karbürler ($Ti_4C_2S_2$, TiN , TiC , $Ti(CN)$, AlN , BN , NbC , Cr_3C_2 vb. yapılar tayin edilebilmektedir.

Explorer-4 cihazında gerçekleştirilen ölçüme ait örnek bir görsel Şekil 8.12’de verilmiştir.



Şekil 8.12 İnklüzyon tayin cihazında gerçekleştirilen örnek bir analiz

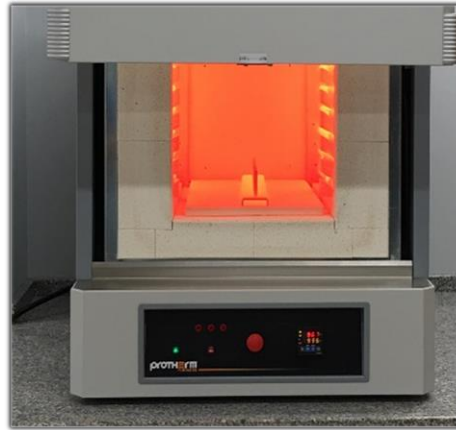
8.10 Emaye Kaplama Testleri

Toz emaye kaplama testleri EN 10209 emaye kaplamaya uygun soğuk haddelenmiş çelik malzemeler standardına göre gerçekleştirilmiştir. Emaye kaplama proses parametreleri kaplanan altlık malzemesi ve kullanılan frite bağlı olarak değişmekte olup düşük karbonlu çelikler için genelde 800-850°C 3-6 dk arasında fırınlama işlemi gerçekleştirilmektedir [137].

Emaye kaplama kabini Şekil 8.13, kürlleme fırını Şekil 8.14 ve emaye darbe testi Şekil 8.15'te gösterilmiştir. Emaye kaplama testlerinde kullanılan fritin kimyasal bileşimi Tablo 8.2'de gösterilmiştir.



Şekil 8.13 Toz emaye kaplama kabini



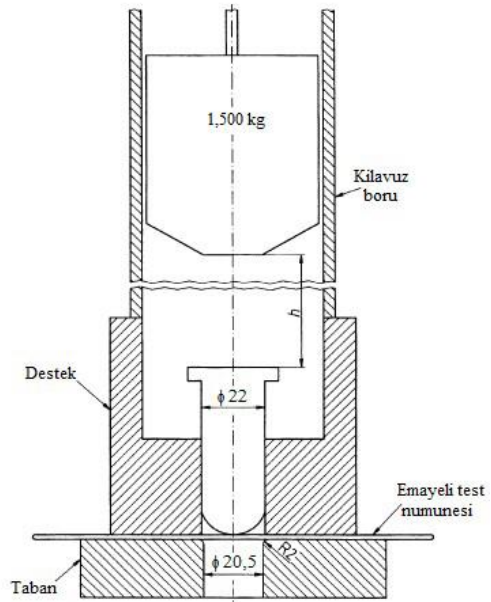
Şekil 8.14 Kürlleme fırını

Tablo 8.2 Emaye kaplama testleri için kullanılan fritin kimyasal bileşimi

Bileşikler	Miktar (%)
Na ₂ O	9,58
K ₂ O	4,53
Li ₂ O	1,30
CaO	1,95
BaO	1,18
SrO	0,65
NiO	0,48
CoO	0,83
CuO	0,43
MnO	2,55
Fe ₂ O ₃	2,83
Al ₂ O ₃	0,73
B ₂ O ₃	14,73
SiO ₂	53,50
TiO ₂	3,30
ZrO ₂	0,25
MoO ₃	0,08
F	0,78



a)

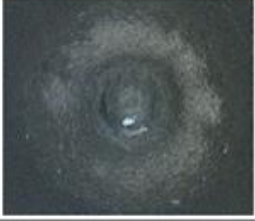
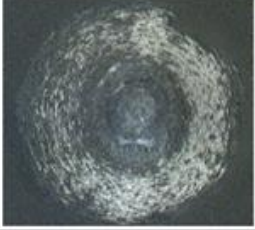
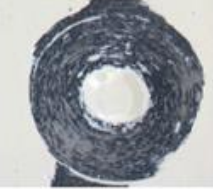
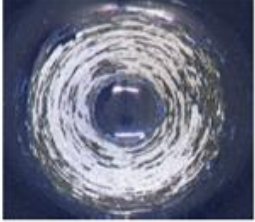
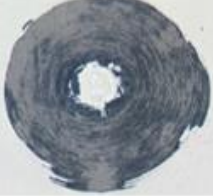
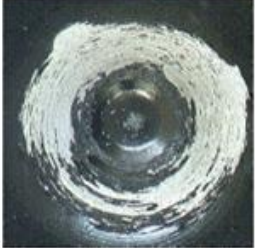
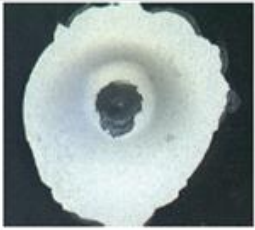


b)

Şekil 8.15 a) Emaye darbe testi ekipmanı, b) Darbe testi şematik görünümü

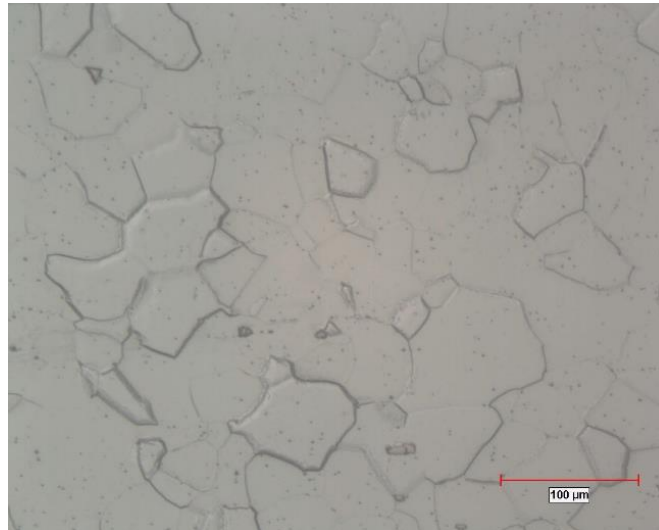
Pişirme sonrası emaye ve çeliğin yapışma performansı EN 10209 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun elik standardına göre Tablo 8.3'de gösterilen derecelendirme esas alınarak değerlendirilmektedir. Gösterge olarak seviye 1'den 5'e doğru gidildikçe yapışma kötüleşmekte zayıf bir bağlanma olduğu görülmektedir.

Tablo 8.3 EN10209 Emaye ve elik yapışma performansı değerlendirmesi [138]

Class	Direct-on enamelling	2 coats/1 fire enamelling	Direct-on over Nickel pre-treatment
1			
2			
3			
4			
5			

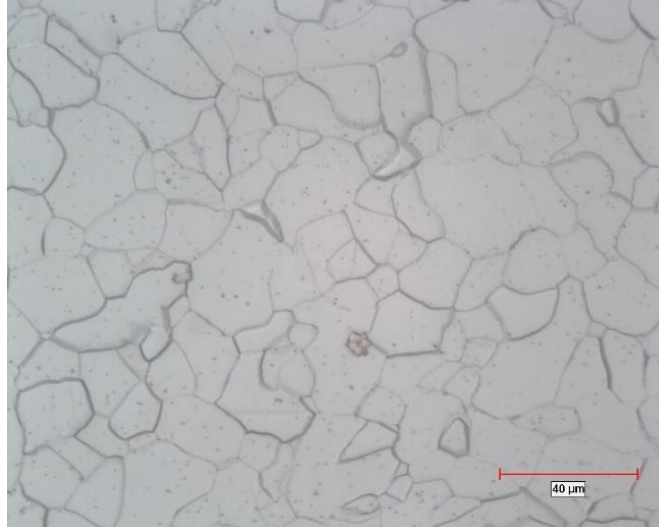
9.1 Üretim Parametrelerinin İçyapı Özellikleri ve Hidrojen Geçirgenlik Ölçümleri ile İlişkilendirilmesi

Emaye çeliklerinin hidrojen geçirgenlik direnci malzemenin kimyasal analizi, sıcak haddeme üretim parametreleri, soğuk ezme miktarı ve tavlama koşullarına göre değişmektedir [150,151]. Sıcak haddelenmiş 2,85 mm ve 4 mm malzemelerden numune temin edilmiştir. İlgili numuneler hazırlanarak mikroyapı incelemesi ve hidrojen geçirgenlik test cihazında hidrojen geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir. İkmal sıcaklığı 904°C, sarılma sıcaklığı 821°C, 2,85 mm kalınlığa sahip ve ikmal sıcaklığı 922°C, sarılma sıcaklığı 739°C, 4 mm sıcak haddelenmiş malzemelerden alınan numunelere gerçekleştirilen hidrojen geçirgenlik testi sonucuna göre 2,85 mm olan malzemenin hidrojen difüzyon katsayısı $1,67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$, 4mm malzemenin $2,56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$ ölçülmüş olup kalınlık artışına bağlı olarak hidrojen geçirgenlik direncinin düştüğü tespit edilmiştir. Numunelere mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiş olup 2,85 mm sıcak haddelenmiş malzemenin içyapısı görüntüsü Şekil 9.1’de ve 4 mm malzemenin içyapı görüntüsü Şekil 9.2’de verilmiştir.



X500-ASTM#8,5-18,9 μm

Şekil 9.1 2,85 mm sıcak haddelenmiş numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu

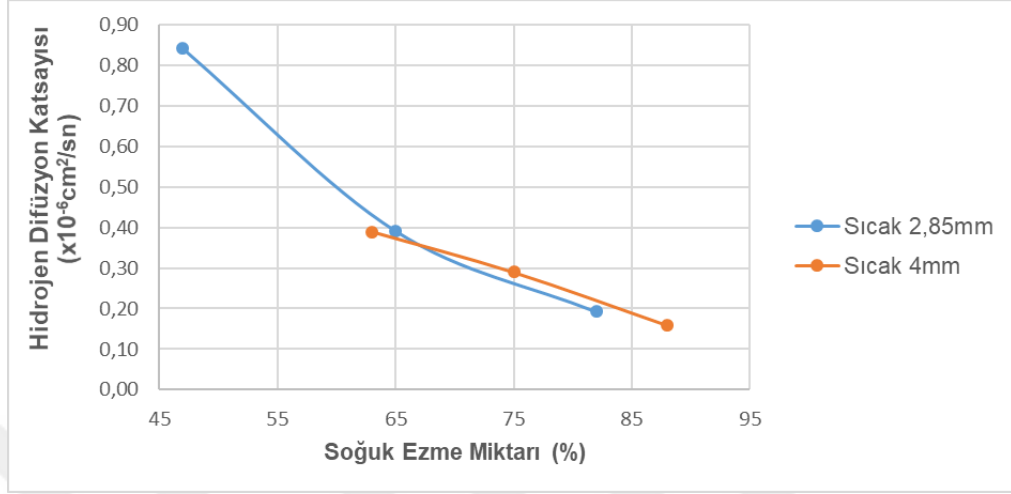


X500-ASTM#9-15,0 µm

Şekil 9.2 4 mm sıcak haddelenmiş numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu

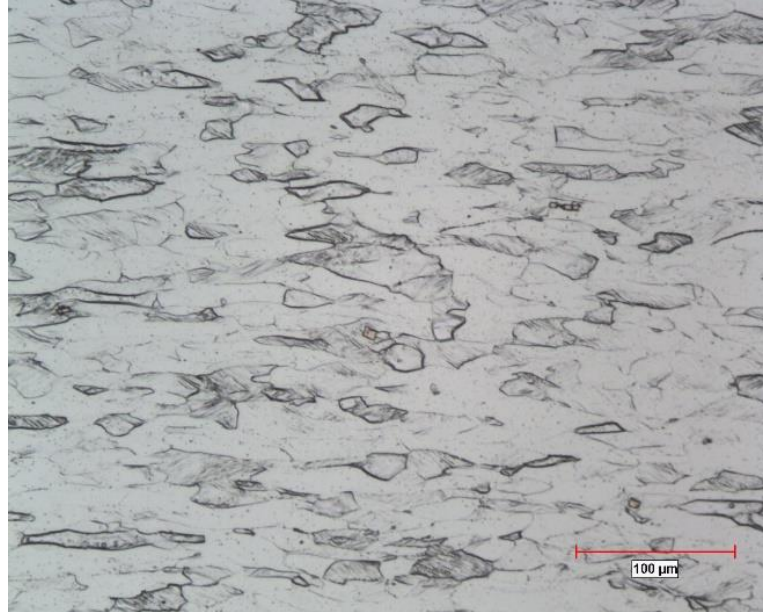
Numunelerin tane boyutu 15-18,9 µm aralığında değişmekte olup içyapının ferrit fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Sıcak haddelenmiş numuneler soğuk haddeleme simülatöründe haddelenmek üzere hazırlanmıştır. Soğuk haddeleme simülatöründe farklı oranlarda ezme uygulanan numuneler temin edilerek hidrojen geçirgenlik testleri ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Nihai ürün kullanıcısının prosesini simüle etmek amacıyla yapılan derin çekme testi sonrası hidrojen geçirgenlik testi, mikroyapı incelemesi ve inklüzyon analizleri yapılmıştır. 2,85 mm ve 4 mm sıcak haddelenmiş numuneler soğuk haddeleme simülatöründe 0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm kalınlıklara ezme uygulanmış olup ilgili numunelerin hidrojen geçirgenlik testi ve LOM-SEM tekniği uygulanarak içyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Sıcak haddelenmiş numunelerin hidrojen geçirgenlik testi ölçüm sonuçlarına göre 2,85 mm kalınlıktaki malzemenin hidrojen difüzyon katsayısı $1,69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$, 4 mm kalınlıktaki malzemenin hidrojen difüzyon katsayısı $3,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$ ölçülmüştür. Soğuk Haddeleme Simülatöründe %47 ile %88 aralığında farklı miktarlarda soğuk ezme uygulanan 2,85 mm ve 4 mm sıcak haddelenmiş numunelerin hidrojen geçirgenlik değerini görmek amacıyla hidrojen geçirgenlik test cihazında ölçüm gerçekleştirilmiş olup soğuk ezme miktarı ve hidrojen difüzyon katsayısı arasındaki ilişki Şekil 9.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki kalınlıktaki sıcak haddelenmiş malzeme için soğuk ezme miktarındaki artışa bağlı olarak hidrojen difüzyon katsayısının düştüğü ve

malzemenin balık pulu oluşumuna karşı gösterdiği direncin arttığı tespit edilmiştir. Nihai hedef kalınlıkları 0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm olduğu için farklı miktarlarda ezme uygulanmıştır.

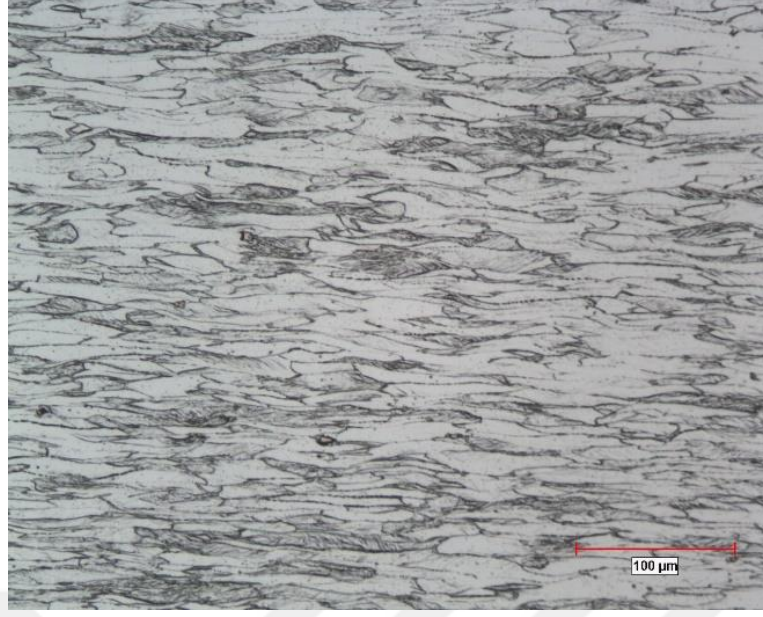


Şekil 9.3 Soğuk ezme miktarı ve hidrojen difüzyon katsayısı arasındaki ilişki

2,85 mm sıcak haddelenmiş ve 4 mm sıcak haddelenmiş numunelere uygulanan ezme sonrası mikroyapı incelemeleri Şekil 9.4 ve Şekil 9.9 arasında verilmiştir. Mikroyapı incelemelerine göre artan deformasyon miktarı ile birlikte hadde yönünde ferrit tanelerinin uzadığı tespit edilirken çökeltilerin kırıldığı görülmüştür.



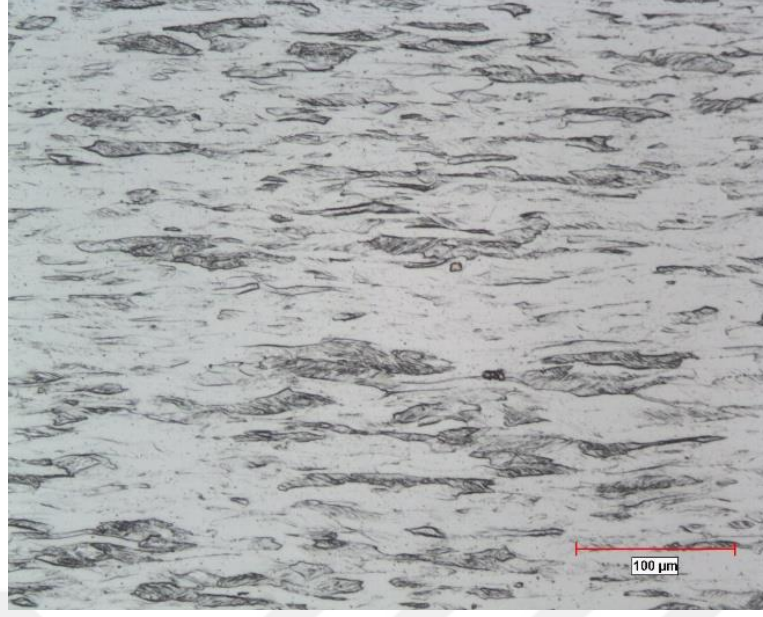
Şekil 9.4 2,85 mm-%47 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu



Şekil 9.5 2,85 mm-%65 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu



Şekil 9.6 2,85 mm-%82 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu



Şekil 9.7 4 mm-%63 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu



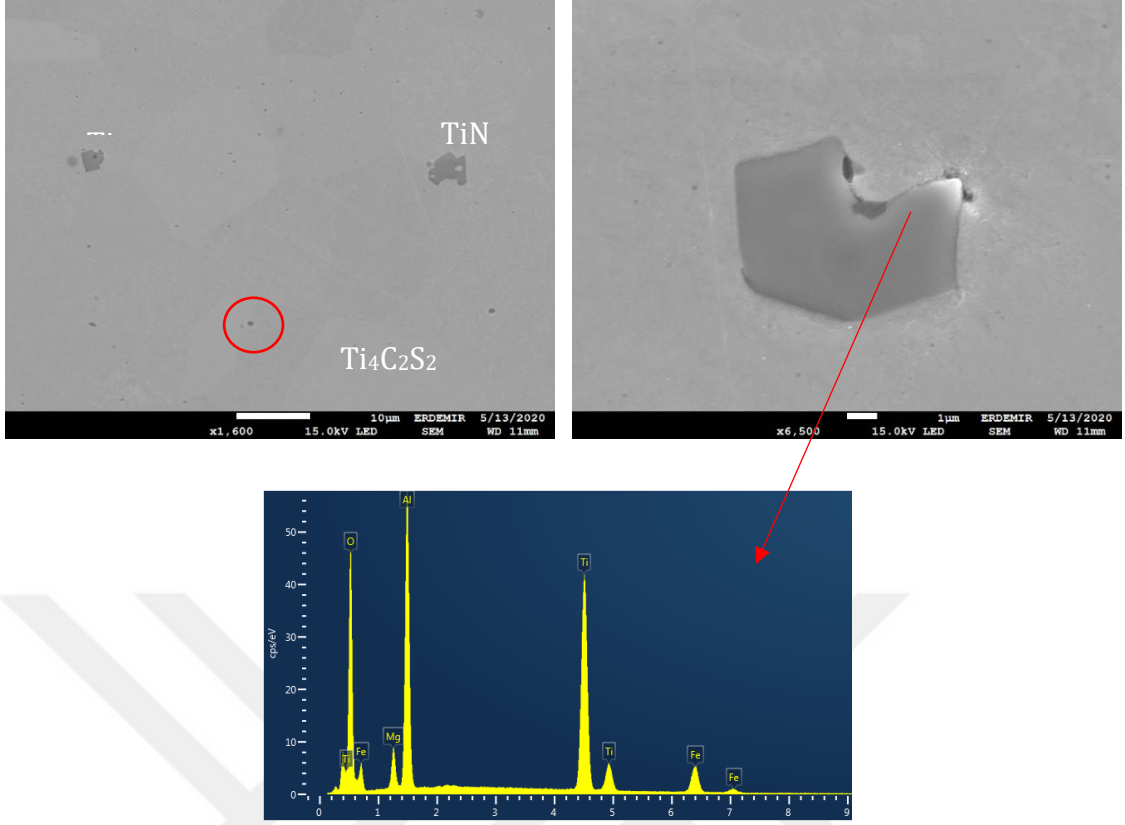
Şekil 9.8 4 mm-%75 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu



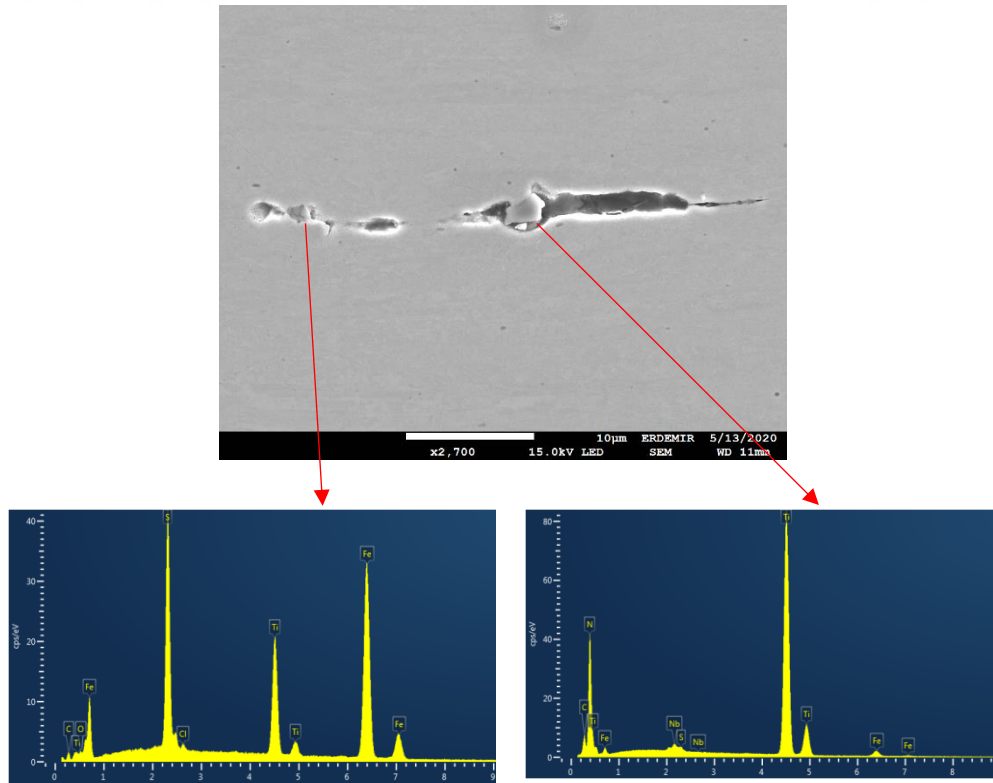
Şekil 9.9 4 mm-%88 ezme uygulanan numuneye ait mikroyapı inceleme sonucu

Full hard (soğuk haddelenmiş tavlammamış) numunelerden kesit hazırlanarak inklüzyon, çökelti tipleri ve boyut dağılımları incelenmiştir. İnceleme çalışmalarında optik mikroskop, SEM ve Thermoscientific Explorer-4 (TSE-4) cihazları kullanılmıştır. SEM incelemesine ait sonuçlar temsili olarak Şekil 9.10 ve Şekil 9.11’de verilmiştir. Sıcak haddehane çıkışı hiç deformasyon uygulanmayan ve %88 soğuk ezme (en yüksek soğuk ezme) uygulanan numuneler kıyaslanarak deformasyona bağlı çökelti/inklüzyon değişimi incelenmiştir.

Çelik içerisinde başlıca TiN, $Ti_4C_2S_2$ ve Al_2O_3 tipi inklüzyon/çökeltiiler tespit edilmiştir. Deformasyona bağlı inklüzyonların kırıldığı ve boşlukların artarak hidrojenin tutunmasını sağlayacak yörelerin olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu çalışmada malzeme üzerine tavlama yapılmadığı için soğuk ezme nedeniyle deformasyon kaynaklı dislokasyon yoğunluğu da artmıştır. Bu durumda malzeme içerisindeki dislokasyonların da hidrojen atomlarının tutunması için ilave yöreler oluşturacaktır. Bu da hidrojen geçirgenlik özelliklerine olumlu yönde katkı sağlamıştır. Hidrojen geçirgenlik test sonuçları incelendiğinde soğuk ezme oranının artması ile birlikte hidrojen difüzyon katsayısının düştüğü ve malzemenin hidrojen geçirgenlik direncinin arttığı gözlemlenmiştir.

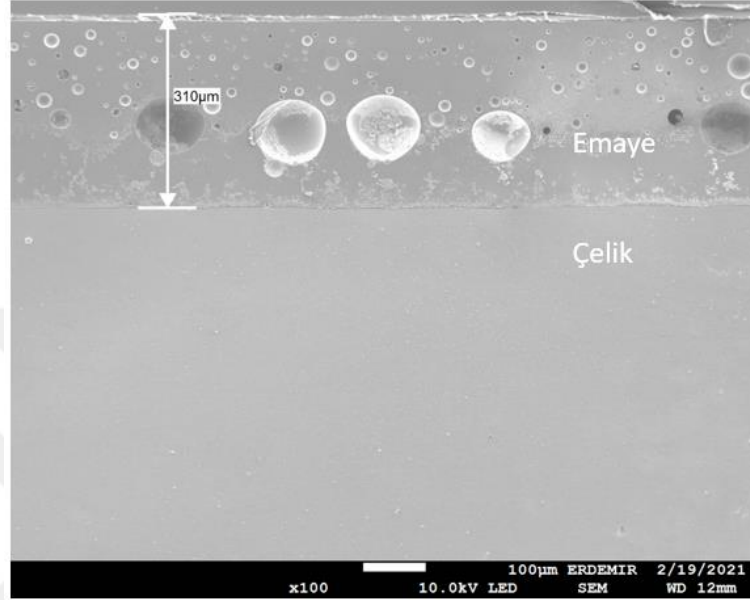


Şekil 9.10 Sıcak haddehane çıkışı alınan numunenin SEM-EDS incelemesi

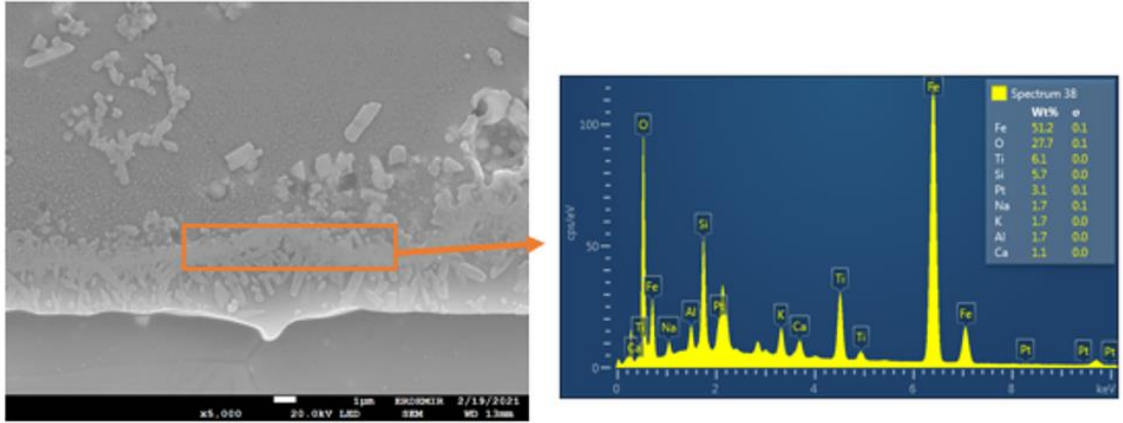


Şekil 9.11 %88 soğuk ezme uygulanan numuneye ait SEM-EDS incelemesi

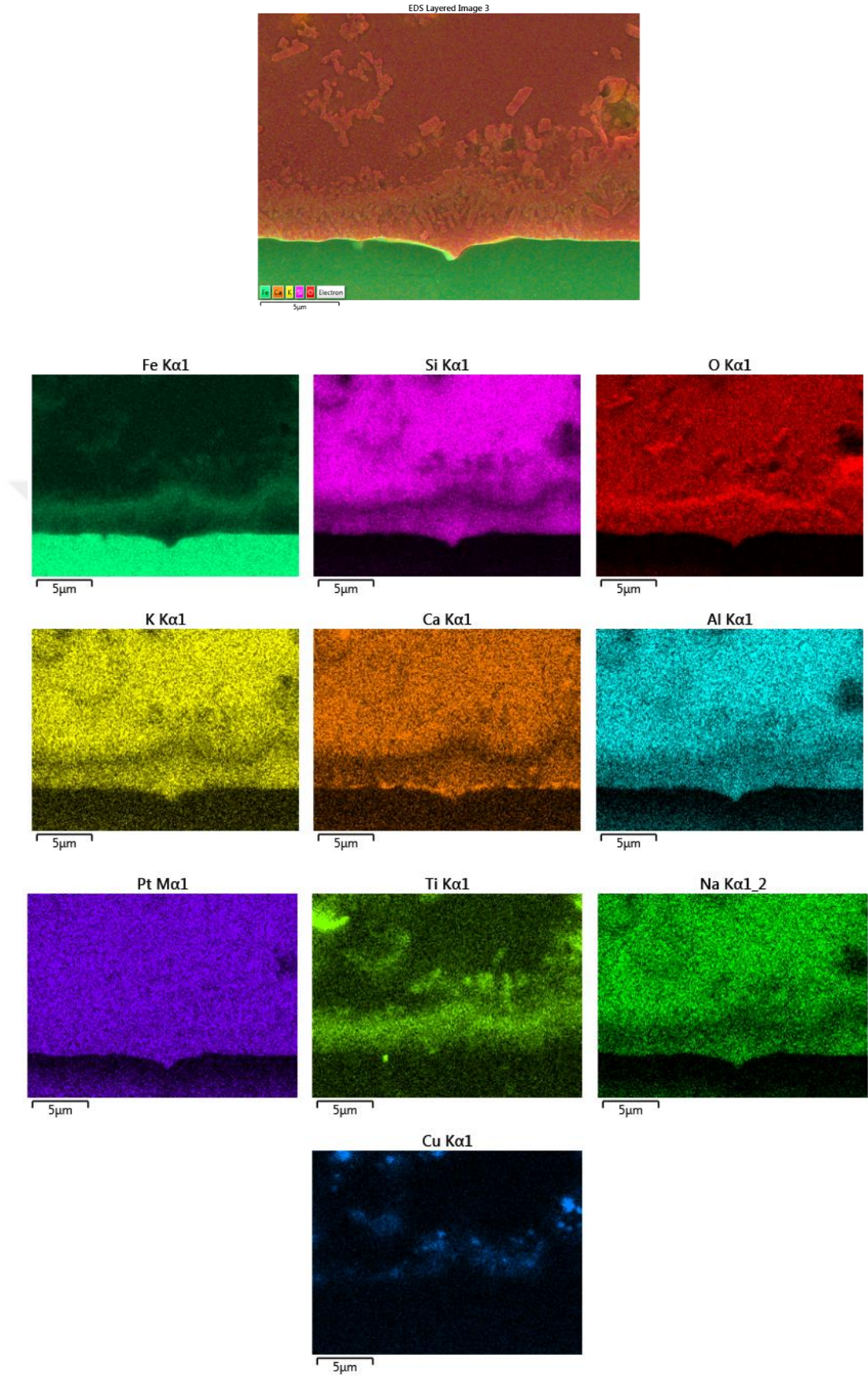
Toz emaye kaplama işlemi sonrası numunelerin karakterizasyon testleri kapsamında SEM/EDS analizi, haritalama ve derinliğe bağlı kantitatif analizler gerçekleştirilebilmektedir. Örnek bir numunenin kesit SEM görüntüsü Şekil 9.12’de verilmiştir. Emaye kaplanmış numuneye ait EDS analizi Şekil 9.13, EDS haritası Şekil 9.14 ve Şekil 9.15’te verilmiştir.



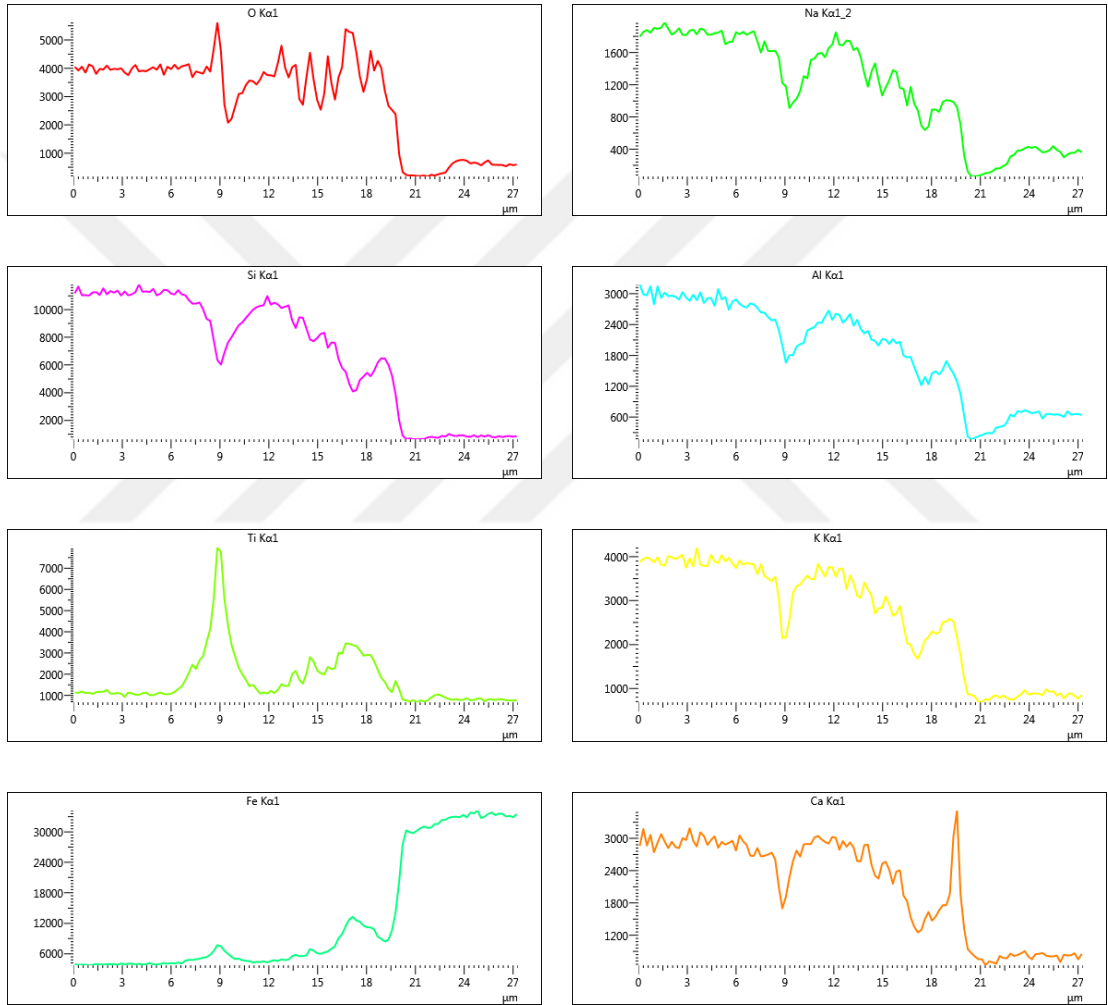
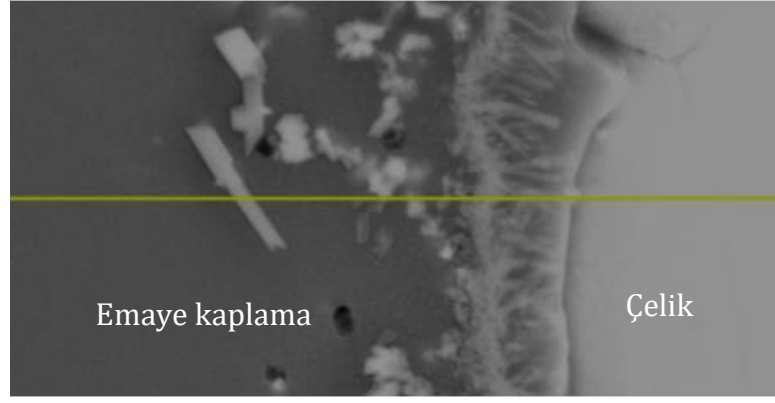
Şekil 9.12 Emaye kaplanmış numuneye ait kesit SEM görüntüsü



Şekil 9.13 Emaye kaplanmış numuneye ait kesit SEM/EDS analizi



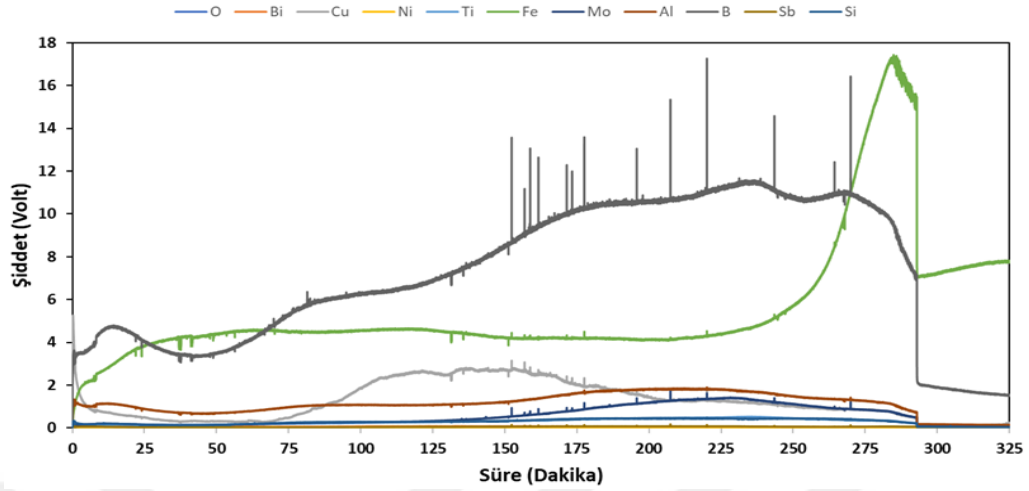
Şekil 9.14 Emaye kaplanmış numuneye ait EDS haritası



Şekil 9.15 Emaye kaplanmış numuneye ait EDS analizi ve elementlerin çizgi boyunca değişimleri

GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) yöntemi ile derinliğe bağlı analiz yapılarak emaye tabakasından başlayarak altlık çelik malzemeye kadar emaye tabakasında bulunan elementler incelenmiştir. Analiz sonucu Şekil 9.16'da verilmiştir. Emaye kaplamada bulunan oksit yapıların emaye çelik arayüzeyinde de

yer aldığı tespit edilmiştir. GDOES analizi sonucunda demir miktarındaki artış çeliğe geçildiğini göstermektedir.

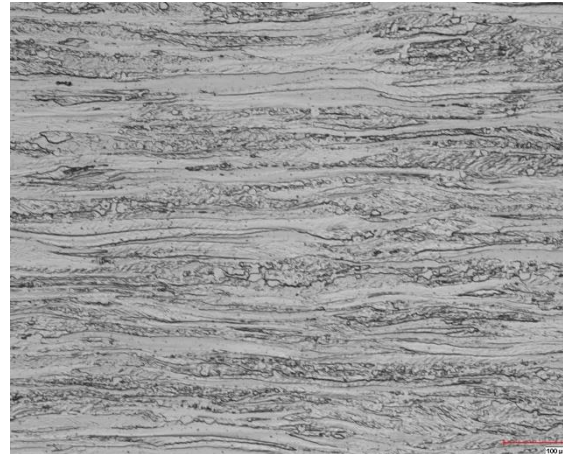


Şekil 9.16 Emaye kaplı çelik numunenin örnek bir GDOES analizi

Tavlama ve Kaplama Simülatöründe gerçekleştirilen simülasyon çalışmaları kapsamında malzemelerin hidrojen geçirgenlik direncinin tavlama prosesi ile olan ilişkisi araştırılmıştır. Malzemelerin yeniden kristalleşme sıcaklığının tespitine yönelik Gleeble 3500 Termomekanik Simülasyon cihazında ısıl işlem çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlgili numuneye soğuk haddeme simülatöründe %65 ezme uygulanmış olup rekristalizasyon sıcaklığının belirlendiği ısıl işlem çalışmalarında ısıtma hızı olarak malzemenin gerçek üretim koşullarındaki ısıtma hızı baz alınarak 4°C/sn belirlenmiştir. Bu doğrultuda mikroyapı inceleme çalışmaları yapılmış ve malzemenin rekristalizasyon sıcaklığının 775°C civarında olduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı görselleri Şekil 9.17’de paylaşılmıştır.



a) Full hard (soğuk haddelenmiş)



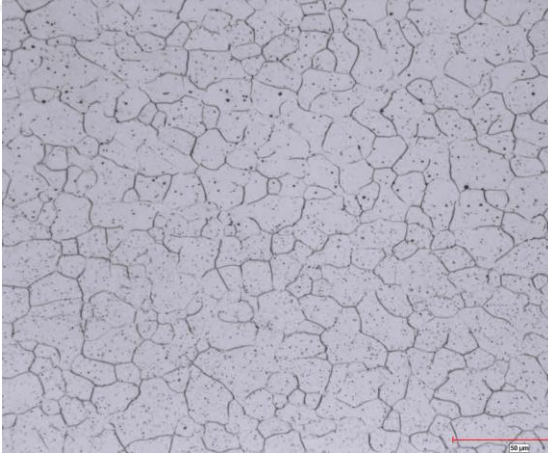
b) X500-650°C



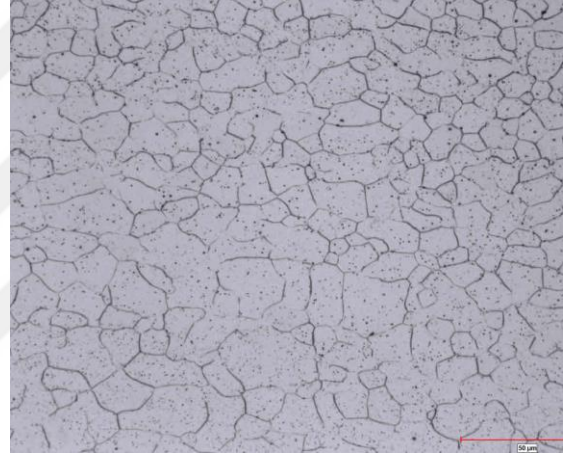
c) X500-700°C



d) X500-750°C



e) X500-775°C ASTM#10.5/9µm



f) X500-800°C ASTM#10.5/9µm

Şekil 9.17 Gleeble termal simülasyon numunelerine ait içyapı görüntüleri

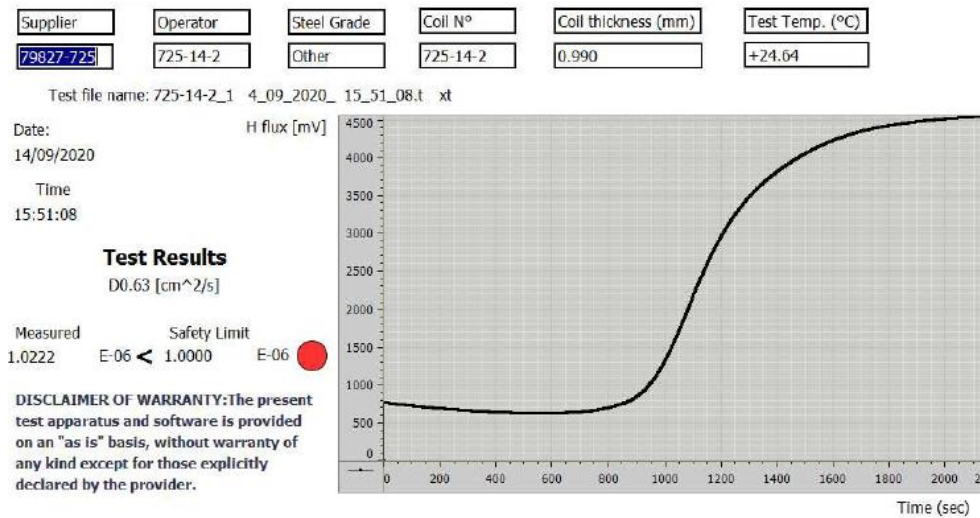
Tavlama ve Kaplama Simülatöründe uygulanan ısı çevrimleri sonrası ilgili malzemelerden numuneler temin edilmiş olup hidrojen geçirgenlik testleri, mikroyapı incelemeleri, inklüzyon/çökelti analizi, toz emaye kaplama uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

725°C ve 850°C'de 60 sn süreyle tavlanan numunelere gerçekleştirilen hidrojen geçirgenlik testlerine ait sonuçlar Tablo 9.1'de ve hidrojen geçirgenlik cihazı tarafından verilen çıktılar Şekil 9.18'de gösterilmiştir. Test sonuçları üzerinde kalınlığın etkisi değerlendirildiğinde gerek düşük (725°C) gerek yüksek (850°C) tavlama sıcaklıklarında kalınlığın artışına bağlı olarak hidrojen difüzyon katsayısı değerinin arttığı ve malzemenin hidrojen geçirgenlik direncinin düştüğü tespit

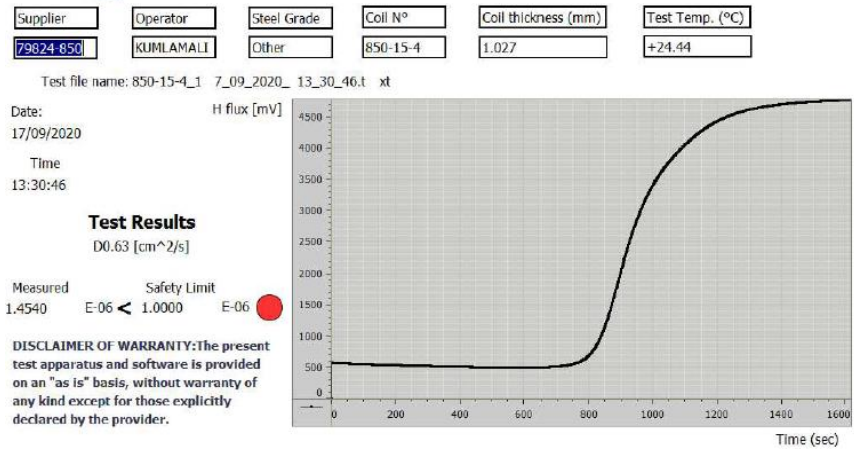
edilmiştir. Soğuk haddeleme sonrası yapılan ölçümleri doğrular nitelikte kalınlık artışının hidrojen geçirgenlik değeri üzerinde olumsuz etkisinin olduğu görülmüştür. Aynı kalınlık gruplarında tavlama sıcaklığının etkisi değerlendirildiğinde, artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak hidrojen geçirgenlik katsayısının arttığı ve malzemenin hidrojen geçirgenlik direncinin azaldığı tespit edilmiştir. Balık pulu oluşum mekanizması açısından değerlendirildiğinde, hidrojen difüzyon katsayısının düşük olması malzemenin hidrojen geçirgenlik direncini artırıcı bir etki oluşturmaktadır. Bu durum, emaye çeliği kullanıcısı için istenen bir koşuldur.

Tablo 9.1 Numune bilgileri ve hidrojen geçirgenlik testi değerleri

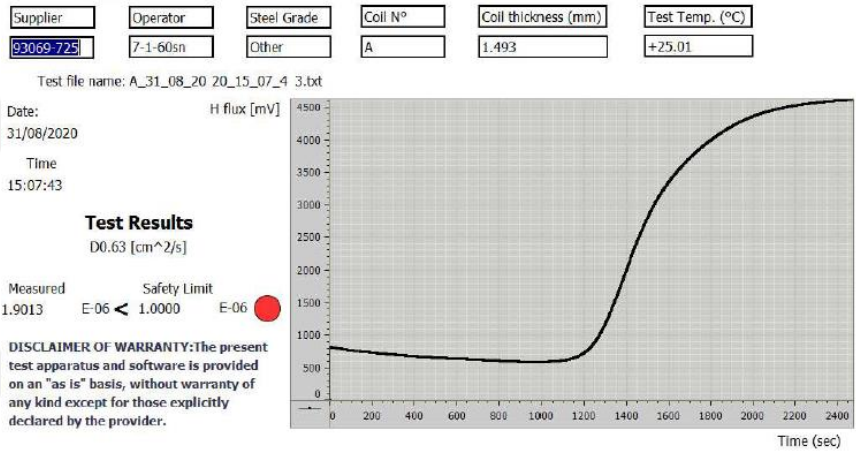
Numune No	Kalınlık (mm)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (sn)	Hidrojen Difüzyon Katsayısı D (cm ² /sn)
1	1,0	725	60	1,02x10 ⁻⁶
2	1,0	850	60	1,45x10 ⁻⁶
3	1,5	725	60	1,90x10 ⁻⁶
4	1,5	850	60	2,83x10 ⁻⁶



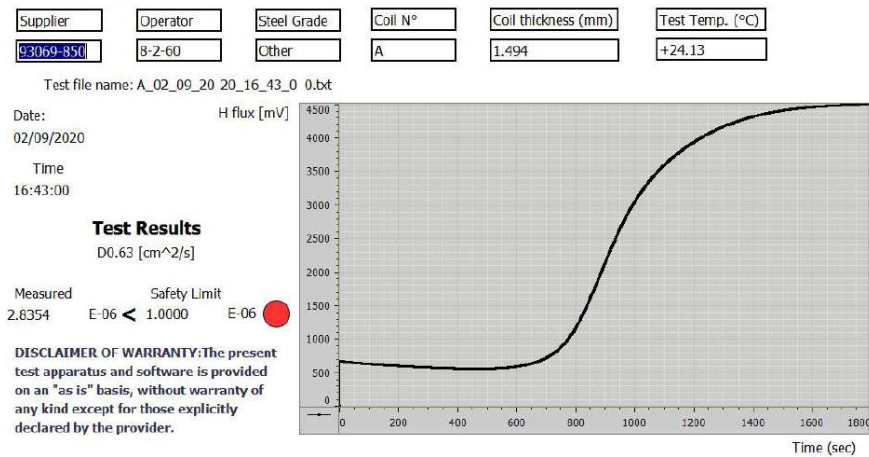
a)



b)



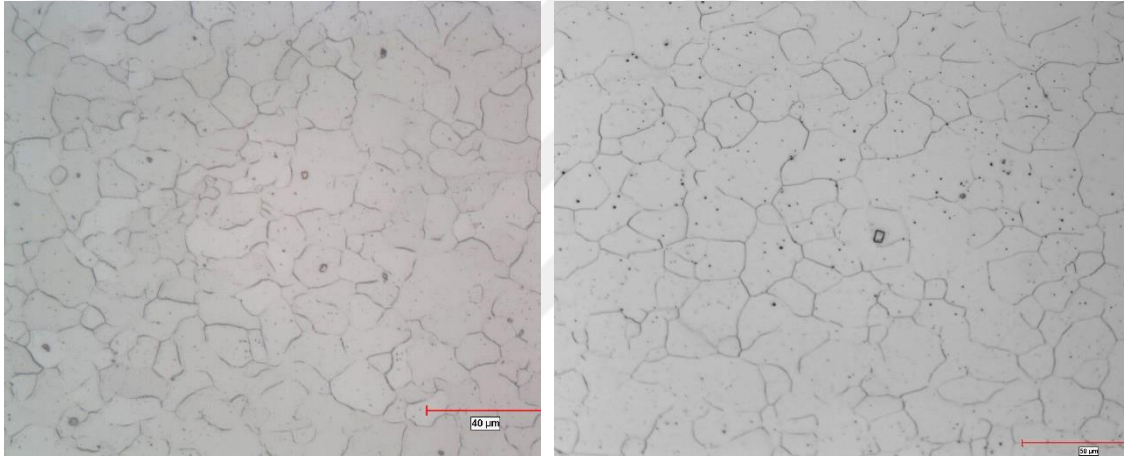
c)



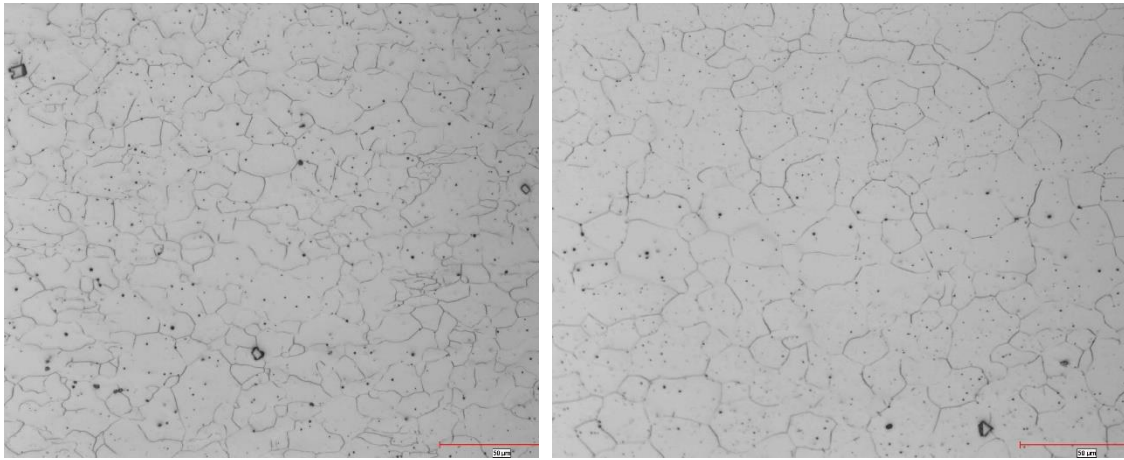
d)

Şekil 9.18 Numunelere ait hidrojen geçirgenlik testi sonuçları; a) 1 mm 725°C, b) 1 mm 850°C, c) 1,5 mm 725°C, d) 1,5 mm 850°C.

Özellikle tavlama sıcaklığının hidrojen geçirgenlik performansı üzerine etkisi metalürjik olarak değerlendirildiğinde, yüksek tavlama sıcaklığında düşük tavlama sıcaklığına kıyasla tane boyutları irileştiği için hidrojenin tutunma yöreleri olan tane sınırı azalmıştır. Bu durum hidrojen geçirgenlik özelliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum hidrojen geçirgenlik süresinin ksalmasına neden olmuştur. İstenen hidrojen geçirgenlik performansının sağlanması için ince taneli yapı tercih edilmektedir. 1 mm ve 1,5 mm numunelere içyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiş olup 725°C'de tavlanan numunelerin 850°C'de tavlanan numunelere göre daha ince tane yapısına sahip olduğu ve buna bağlı olarak hidrojen geçirgenlik değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Mikroyapı inceleme sonuçları Şekil 9.19'da verilmiştir.



a) 1mm-725°C- X500-ASTM#10/11,2 µm b) 1mm-850°C- X500-ASTM#9/15 µm



c) 1,5mm-725°C- X500-ASTM#10.5/9 µm d) 1,5mm-850°C- X500-ASTM#10/11,2 µm

Şekil 9.19 Simülatör numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.

Aynı tavlama sıcaklığında farklı kalınlığa sahip numunelerde tane boyutu değerleri değişiklik göstermektedir. İlgili numunelerin sıcak ürün bant kalınlıkları aynı olup soğuk haddeleme simülatöründe farklı miktarlarda soğuk ezme uygulanmıştır. Soğuk ezme miktarı arttıkça rekristalizasyon sıcaklığı düşmektedir. Tavlama sıcaklık ve süreleri aynı olmasına rağmen rekristalizasyon sıcaklığındaki farklılaşma tane boyutunu etkilemiştir. Daha düşük rekristalizasyon sıcaklığına sahip numune diğer numune ile aynı sıcaklıkta tavlendiğinde rekristalizasyon daha erken tamamlandığı için tavlama sürecinde tane irileşmesi meydana gelmektedir.

Aynı ısıtma işlem parametreleri uygulanarak yapılan tavlama testlerinde 1,5 mm malzemelerde tane boyutunun 1 mm malzemelere göre daha küçük tane boyutuna sahip olmasına rağmen kalın olduğu için hidrojen geçirgenlik değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum kalınlık parametresinin tane boyutuna göre hidrojen geçirgenlik katsayısı formülasyonu gereği daha baskın olduğunu göstermektedir. Hidrojen geçirgenlik değeri, H_2 geçirgenlik katsayısı = $(\text{kalınlık})^2 / (t_{63\%}(\text{süre}) \cdot 6)$ formülasyonuna göre cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmaktadır. Bu durumda, aynı kalınlık değeri için tavlama sıcaklığının etkisini yorumlamak daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Aynı kalınlık değeri için artan tavlama sıcaklığının hidrojen geçirgenlik direncini düşürücü yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Tez kapsamında, nihai kullanıcı tarafında uygulanan yüzey işlemlerinin hidrojen geçirgenlik direnci üzerine etkisi de ele alınmıştır. Bu doğrultuda, tavllanmış 1mm test numunelerinin yarısına kumlama işlemi uygulanmıştır. Kumlama yapılan numunelerde, yapılmayan numunelere göre hidrojen geçirgenlik değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun kumlama sonrası yüzey geriliminin ve dislokasyon yoğunluğunun artışına bağlı olarak hidrojenin geçişine engel teşkil ettiği için olduğu yapılan araştırmalarda da görülmüştür [11]. Hidrojen geçirgenlik testi sonuçları Tablo 9.2’de paylaşılmıştır.

Tablo 9.2 Numune bilgileri ve hidrojen geçirgenlik değerleri

Numune No	Kalınlık (mm)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (sn)	Hidrojen Difüzyon Katsayısı D (cm ² /sn)	Kumlama Sonrası Hidrojen Difüzyon Katsayısı D(cm ² /sn)
1	1,0	725	60	1,02x10 ⁻⁶	0,93x10 ⁻⁶
2	1,0	850	60	1,45x10 ⁻⁶	1,24x10 ⁻⁶

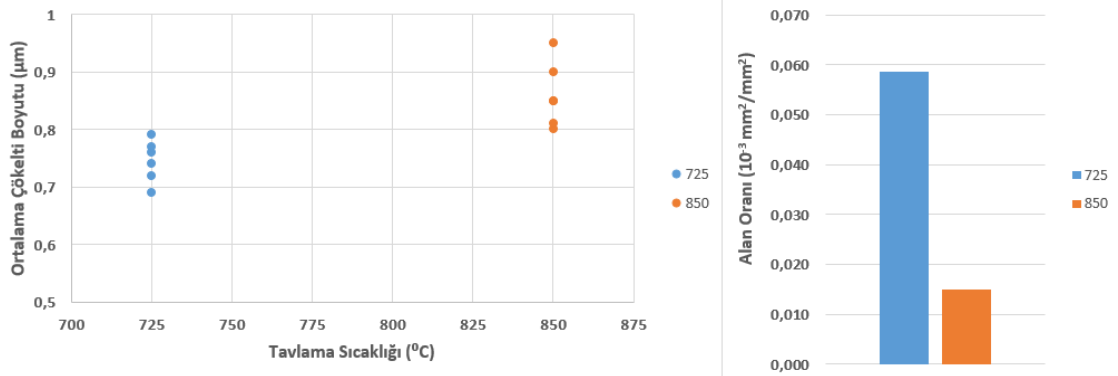
Farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen numunelerin özellikle hidrojen geçirgenlik değeri için kritik öneme sahip olan çökelti ve inklüzyon miktarını kantitatif olarak tayin etmek amacıyla ThermoScientific Explorer-4 cihazında analiz çalışmaları yapılmıştır. Tavlama sıcaklığının çökeltilerin boyut, adet ve dağılımını etkilediği bilinmektedir [141, 142].

İncelemelerde hidrojen geçirgenliği üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bilinen Ti₄C₂S₂ yapısındaki çökelti dikkate alınmıştır. Farklı tavlama sıcaklıkları uygulanan numunelerde yapılan inklüzyon/çökelti analizlerinde tavlama sıcaklığının artışına bağlı olarak inklüzyon/çökelti boyutlarının irileştiği tespit edilmiştir. Fakat tek başına çökelti boyutları veya çökelti adedi hidrojen geçirgenlik performansını değerlendirmek için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, birim alandaki çökeltilerin kapladığı toplam alan (10-3mm²/mm²) her iki tavlama sıcaklığı için 6'şar adet numune üzerinden hesaplanmıştır (Tablo 9.3).

Birim alandaki inklüzyon oranı incelendiğinde düşük tavlama sıcaklığına sahip numunelerde partikül boyutu küçük olmasına rağmen çökelti alan oranlarının yüksek tavlama sıcaklığına sahip numunelere kıyasla daha fazla seviyelerde olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.20). Bu durum, düşük sıcaklıkta numunelerin hidrojen geçirgenlik performansını iyileştirici yönde etki yapmıştır. Bir başka deyişle, içyapıda lokal olarak irileşmiş çökelti yerine yapıda dağılmış ve birim alandaki oranı daha yüksek çökelti içeren numunelerin hidrojen geçirgenlik özelliği açısından daha gelişmiş performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 9.3 $Ti_4C_2S_2$ çökeltilerinin alan oranı

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Çökelti Tipi	Çökelti Adedi	Ortalama Çökelti Boyutu (μm)	Taranan Alan (mm ²)	Alan Oranı (10 ⁻³ mm ² /mm ²)
725	$Ti_4C_2S_2$	991	0,69	2,80	0,132
725	$Ti_4C_2S_2$	1046	0,76	4,91	0,097
725	$Ti_4C_2S_2$	595	0,77	5,11	0,054
725	$Ti_4C_2S_2$	422	0,72	5,40	0,032
725	$Ti_4C_2S_2$	166	0,79	5,40	0,015
725	$Ti_4C_2S_2$	275	0,74	5,52	0,021
850	$Ti_4C_2S_2$	195	0,90	5,76	0,022
850	$Ti_4C_2S_2$	155	0,80	5,60	0,014
850	$Ti_4C_2S_2$	218	0,85	5,10	0,024
850	$Ti_4C_2S_2$	87	0,95	5,18	0,012
850	$Ti_4C_2S_2$	30	0,85	2,44	0,007
850	$Ti_4C_2S_2$	69	0,81	3,24	0,011

**Şekil 9.20** Ortalama çökelti boyutu ve alan oranının tavlama sıcaklığına bağlı ilişkisi

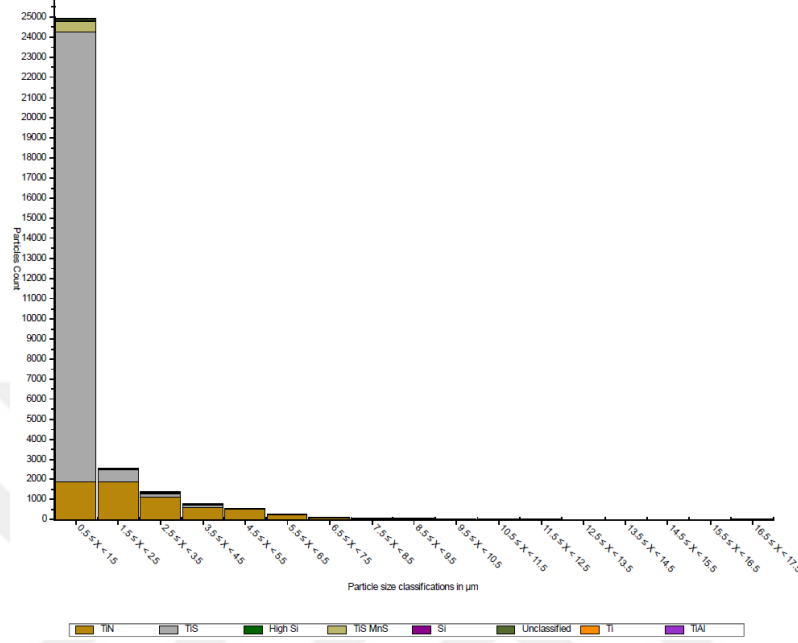
Nihai ürün kullanıcısının prosesinde uygulanan şekillendirme işlemini simüle etmek amacıyla farklı oranlarda gerinim uygulanarak derin çekilen numunelere ait çökelti adedi, tipi ve boyut olarak mikron bazında (0-1 μ , 1 μ -3 μ , 3 μ -5 μ , 5 μ -10 μ , 10 μ -20 μ) bilgiler Tablo 9.4'te verilmiştir. %40 gerinim uygulanan malzemede deformasyon etkisiyle karbür, nitrür ve diğer inklüzyon tiplerinde kırılmaya bağlı olarak boyut dağılımının küçüldüğü ve toplam çökelti adetinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 9.4 %10 ve %40 gerinim uygulanan numunelerde 1 mm² alanda bulunan çökelti tipi ve boyut bilgileri

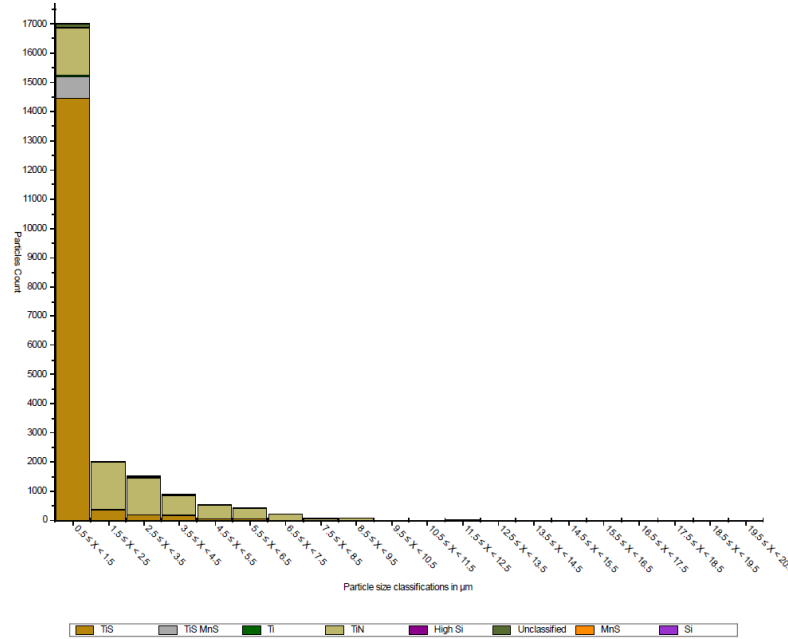
Çökelti boyutu (μ m)		0 ≤ X < 1		1 ≤ X < 3		3 ≤ X < 5		5 ≤ X < 10		10 ≤ X < 20	
Gerinim Miktarı		%10	%40	%10	%40	%10	%40	%10	%40	%10	%40
İnklüzyon miktarı (adet/mm ²)	Ti ₄ C ₂ S ₂	475	699	33	47	3	4	1	0	0	0
	TiN	4	10	25	49	27	32	27	30	3	3
	TiS MnS	13	27	0	0	0	0	0	0	0	0
	TiC	1	3	3	3	0	1	0	0	0	0
	Spinel (Al-Mg)	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
	Ti Al	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	Toplam Adet	493	739	63	98	29	37	30	30	4	3

Numunelere ait SEM-EDS incelemeleri Şekil 9.30'da verilmiştir. Yapıda genel olarak TiC, Ti₄C₂S₂ ve TiN yapılarının olduğu EDS analizleri ile belirlenmiş olup çökelti/inklüzyon ölçüm verileri ile birbirini destekler niteliktedir. Özellikle TiN çökeltileri, gerinim uygulanmamış numunede %10 ve %40 gerinim uygulanan numunelere göre kırılmadan bütün olarak yer aldığı gözlemlenmiştir (Şekil 9.30-b). Ancak TiN çökeltisi kırılmamış olsa dahi ferrit matrisiyle arayüzey arasında mikro boşluklar yer almaktadır. Matris ile çökelti arayüzeyinde bulunan bu boşluklar hidrojen atomlarının tutunması için tercihli yöreler oluşturduğu için istenen bir durumdur.

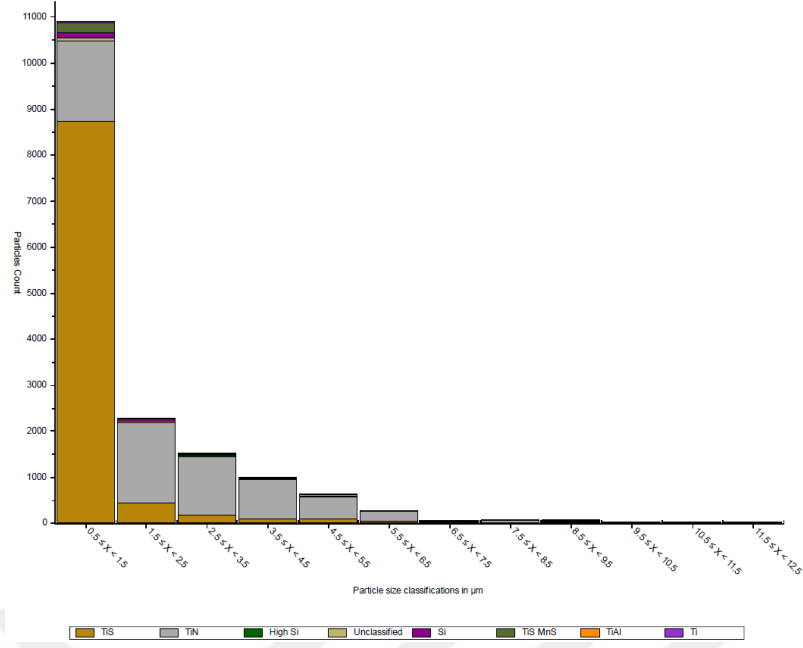
İnklüzyon ölçüm cihazında hiç deformasyon uygulanmayan, %10 ve %40 gerinim uygulanan numunelerin incelemeleri kapsamında elde datalara ait detaylı datalar incelenmiş olup partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması miktarları Şekil 9.21, Şekil 9.22 ve Şekil 9.23'te verilmiştir.



Şekil 9.21 Deforme olmamış numuneye ait partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması grafiği

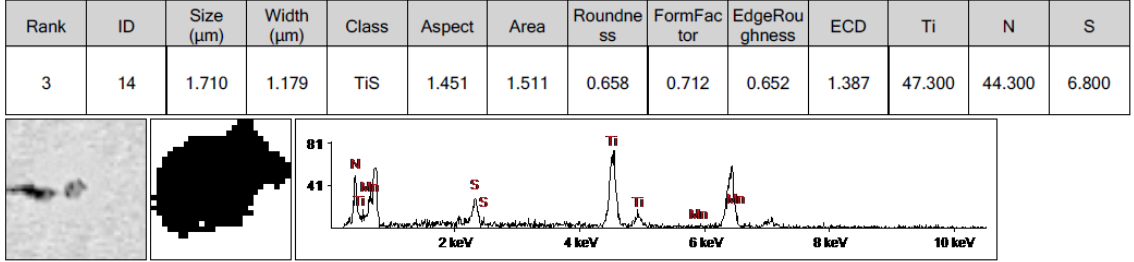


Şekil 9.22 %10 Gerinim uygulanmış numuneye ait partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması grafiği

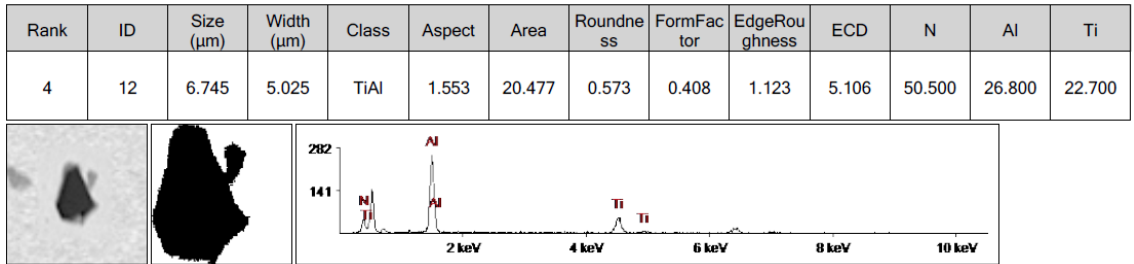


Şekil 9.23 %40 Gerinim uygulanmış numuneye ait partikül sayısı ve partikül boyut sınıflandırması grafiği

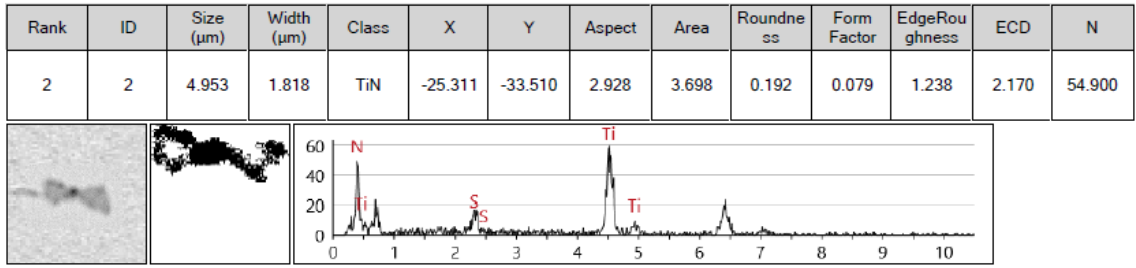
Explorer-4 cihazı inklüzyon ölçümlerinde taranan bölge içerisinde her bir inklüzyon/partikül ayrı ayrı belirlenerek boyut ölçümü gerçekleştirilir ve EDS analizi ile inklüzyon tipi belirlenir. Örnek inklüzyon analizleri Şekil 9.24 ve Şekil 9.28 arasında gösterilmiştir.



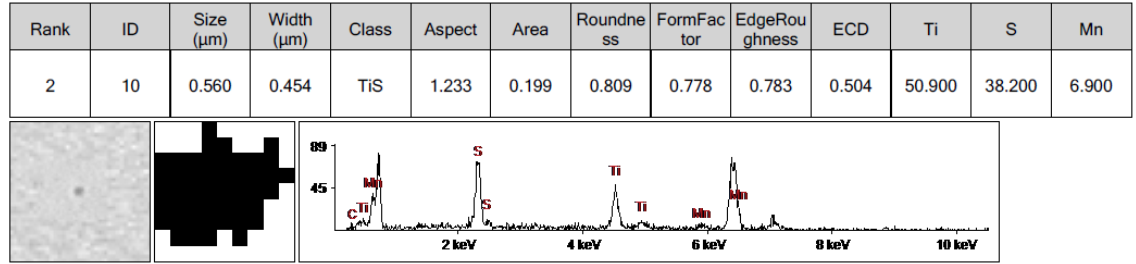
Şekil 9.24 TiS Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu



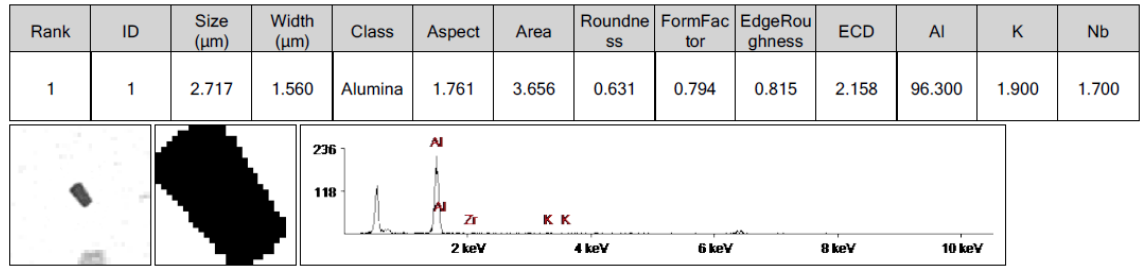
Şekil 9.25 TiAl Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu



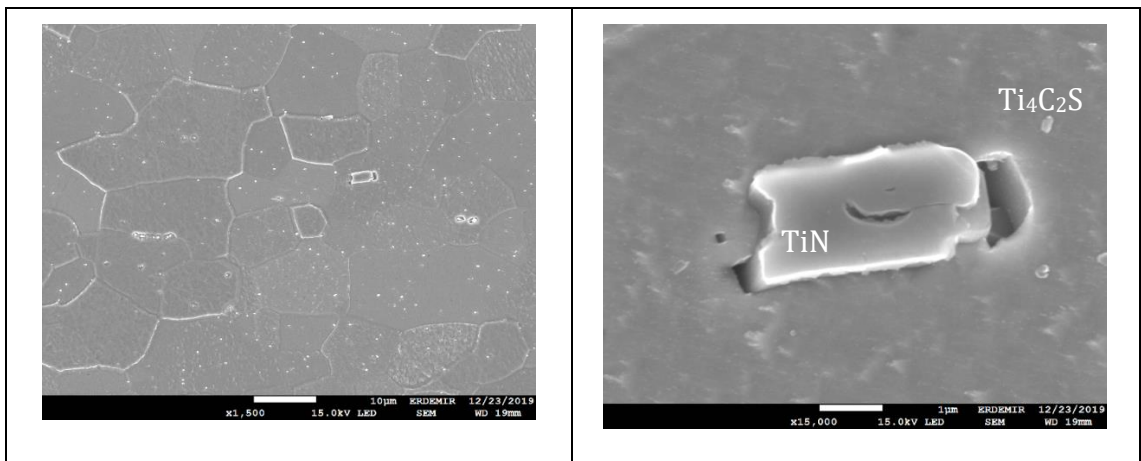
Şekil 9.26 TiN Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu



Şekil 9.27 Ti₄C₂S₂ Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu



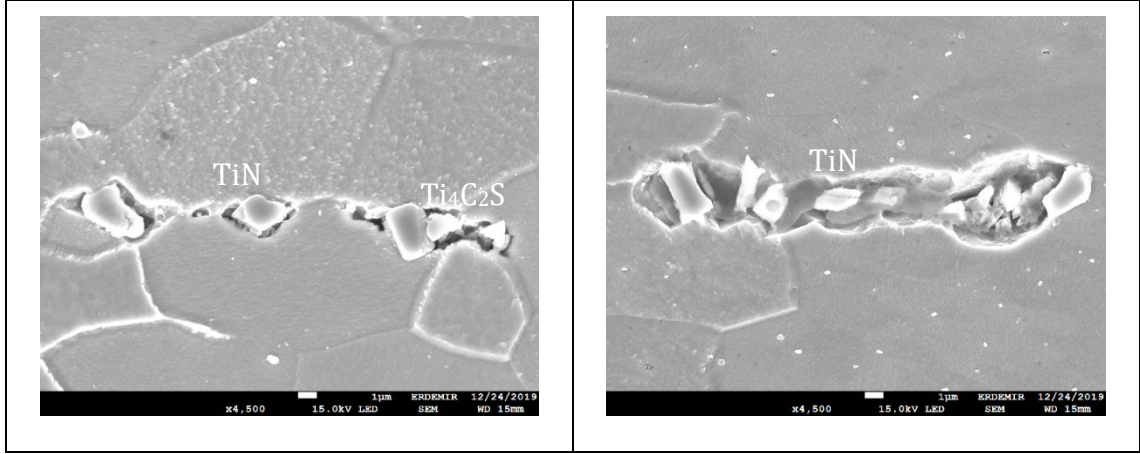
Şekil 9.28 Alümina Explorer-4 inklüzyon ölçüm sonucu



a)

b)

Şekil 9.29 Gerinim uygulanmamış numunenin (a) 1500x ve (b)15000x büyütmedeki SEM incelemesi

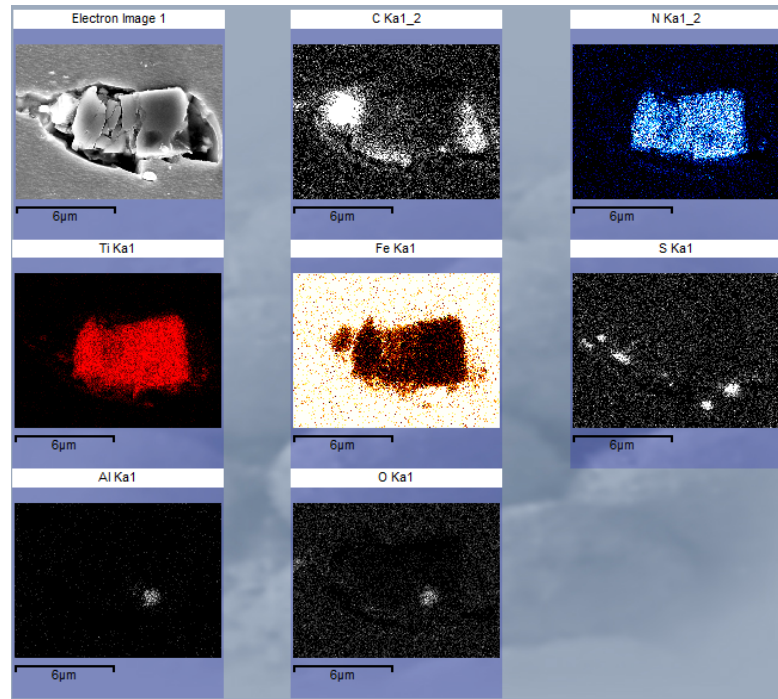


a)

b)

Şekil 9.30 (a) %10 ve (b) %40 gerinim uygulanan numunelerdeki SEM incelemesi.

Şekil 9.31’de deformasyona bağlı temsili SEM görüntüleri verilmiş olup çökelti tipleri mikroyapı görüntülerinde belirtilmiştir. Deneysel çalışmada uygulanan deformasyonla birlikte nitrür, karbür ve diğer çökeltilerin içyapıda kırılmasıyla mikro boşluk sayısı artmış ve hidrojen bu bölgelerde hapsedilerek malzemenin balık pulu oluşumuna karşı direnci artmıştır. EDS analizi ve haritalama yapılarak çökelti ve inklüzyonlar detaylı karakterize edilmiştir. İncelemede TiN çökeltilerinin etrafında $Ti_4C_2S_2$ çökeltilerinin yer aldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bazı bölgelerde ise alüminyum oksit çökeltilerinin üzerinde TiN çökeltilerinin oluştuğu belirlenmiştir.



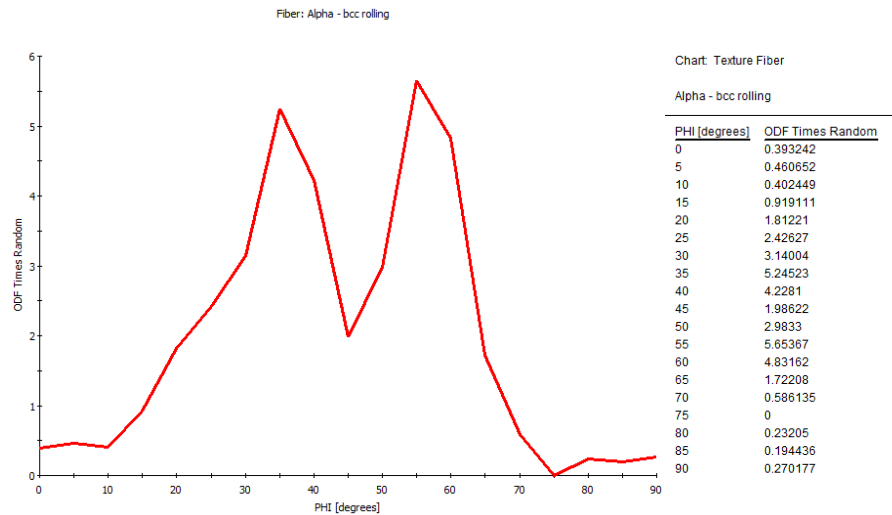
Şekil 9.31 Çökeltiye ait SEM-EDS analizi

%40 deformasyon miktarında kırılan çökeltilere bağlı olarak hidrojen tutma kabiliyetinin iyileştiği ve buna bağlı olarak hidrojen geçirgenlik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Hidrojen geçirgenlik değeri %40 gerinim için $0,36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$ iken %10 gerinim uygulandığında ise $0,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$ olarak ölçülmüştür.

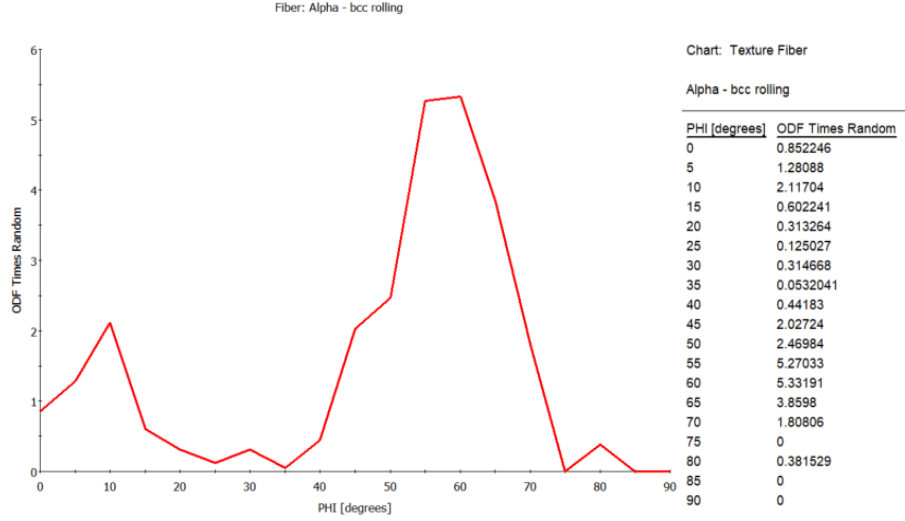
EBSD analizi; SEM cihazına konulan bir numune üzerinde, elektronların geri saçılan difraksiyon paternlerinin elektron demeti ile numune üzerinde seçilmiş belli bir bölgeyi otomatik olarak ve belli bir adım aralığında taraması ile gerçekleşmektedir. Belirlenen alan üzerinden EBSD taraması yapılırken elde edilen veriler doğrultusunda yapılan ölçümler her nokta için kaydedilmekte ve bunun sonucunda malzemeye ait tane boyutu analizi, faz haritaları, yönlenme haritaları, doku haritaları ve tanelerin belirli bir oryantasyondaki dağılımları ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir.

Uygulanan deformasyonla (%10 ve %40) birlikte yapı içerisinde kristalografik dokunun nasıl değiştiği EBSD-TSL yazılımı ile incelenmiştir.

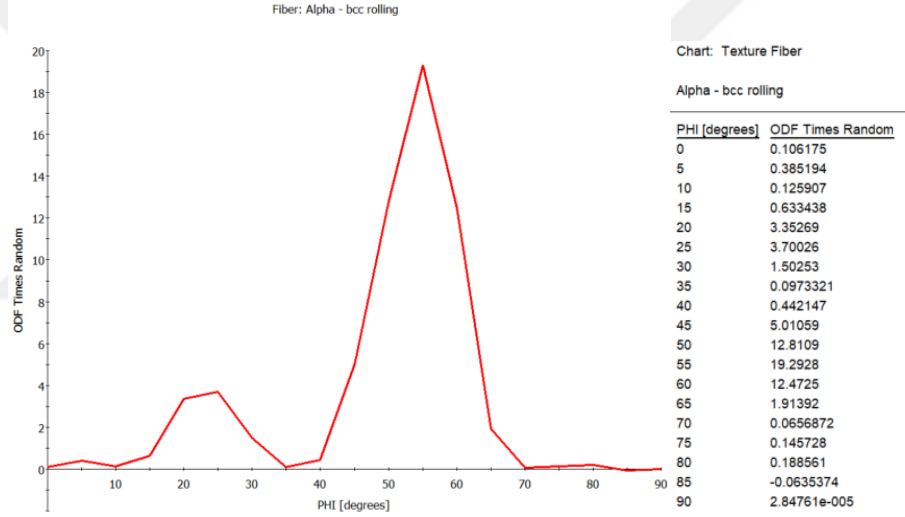
Artan deformasyonla birlikte α fiber ($\langle 011 \rangle // \text{RD}$) yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Ancak hiç gerinim uygulanmayan ve %10 gerinim uygulanan numunede belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bahsi geçen fiber dokusu, deformasyon dokusu olarak da bilinmektedir. Şekil 9.31'de %0, %10 ve %40 gerinim uygulanan numunelere ait α fiber diyagramları verilmiştir.



a) Gerinim uygulanmayan malzeme



b) %10 Gerinim uygulanan

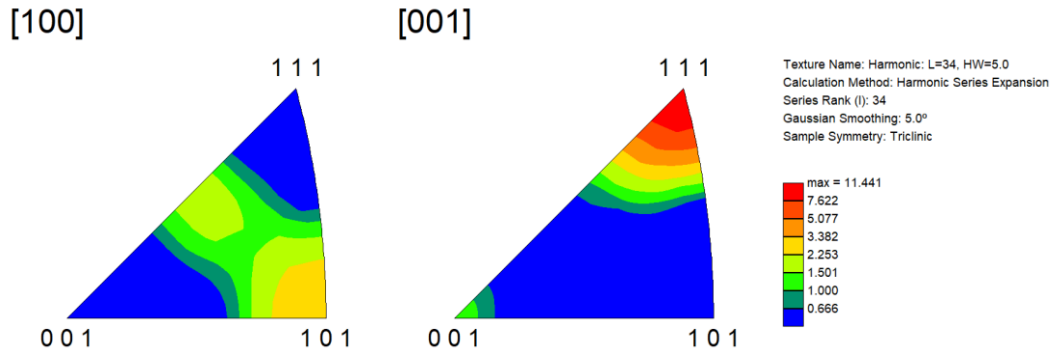
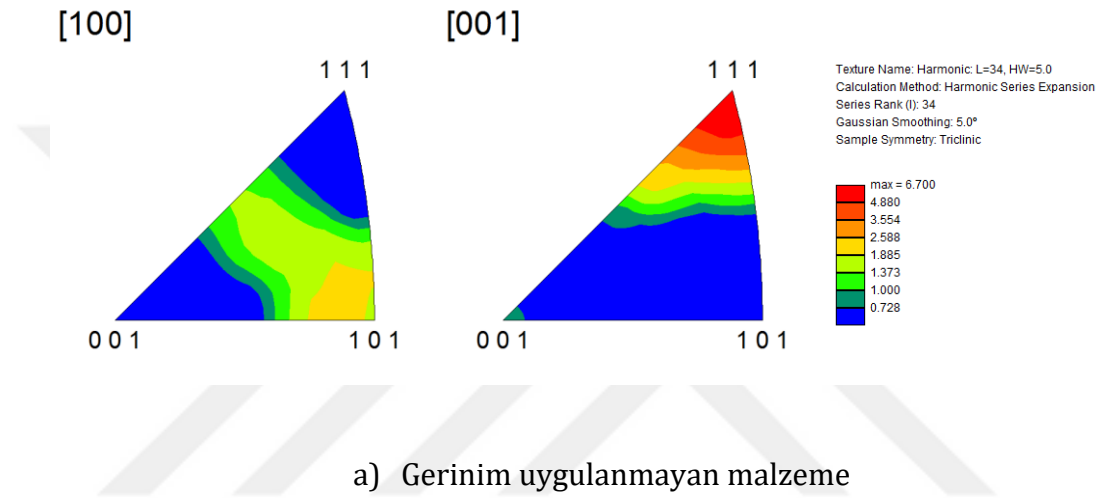


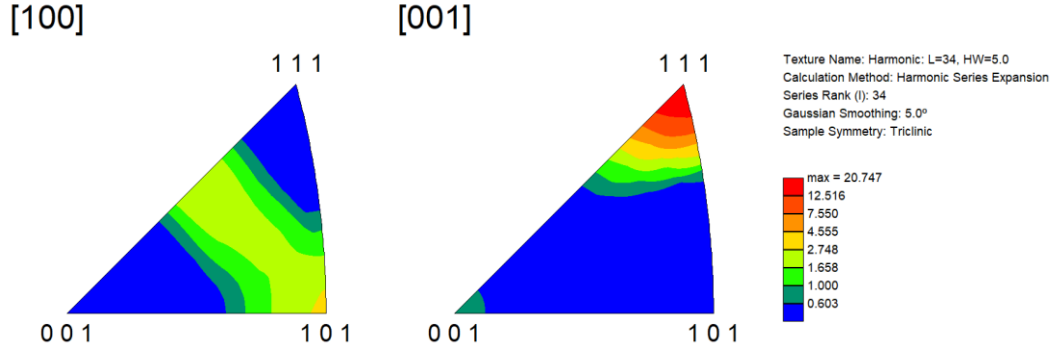
c) %40 Gerinim uygulanan

Şekil 9. 32 EBSD Analizinden Elde Edilen α Fiber Diyagramları.

İncelenen numunelerde deformasyon uygulanmış olsa dahi yeniden kristalleşme tekstürü olarak ifade edilen gama fiber ($\langle 111 \rangle // ND$) yapısının baskın olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.33). Ancak artan gerinim ile birlikte yapı içerisinde deformasyon tekstürü olarak tanımlanan alfa α fiber yapısında da artış gözlemlenmekte olup gama fiberde de benzer artış trendi tespit edilmiştir. Bu kapsamda yapılan incelemelerde γ fiber ile α fiber yapılarının ortak bileşen içermesi ve bu bileşendeki artış kaynaklı her iki fiberde de artış yaşandığı düşünülmektedir. Literatürde Enikő-Réka Fábián ve arkadaşları yaptıkları çalışmada γ fiber yapısının

hidrojen atomları için tutunma yöreleri olarak hareket ettiğini ifade etmiştir (11). İlgili fiber yapısının nasıl bir davranış sergilediği ise tam olarak açıklanmamış olup difüzyon sabitinin malzemedeki davranışı üzerine detaylı araştırma yapılmıştır. Bu kapsamda difüzyon sabitinin normal koşullarda anizotropik bir parametre olduğu ancak kübik malzemelerde ise izotropik bir davranış sergilediği belirtilmiştir. Bu durum difüzyon sabitinin çelikte yöne bağlı olmadığı ve her yönde aynı davranışı sergilediği için doku ile ilgili bir ilişkisinin olamayacağını göstermektedir. Bu yüzden hidrojen geçirgenlik özelliğine indirekt etkisi bulunmaktadır.

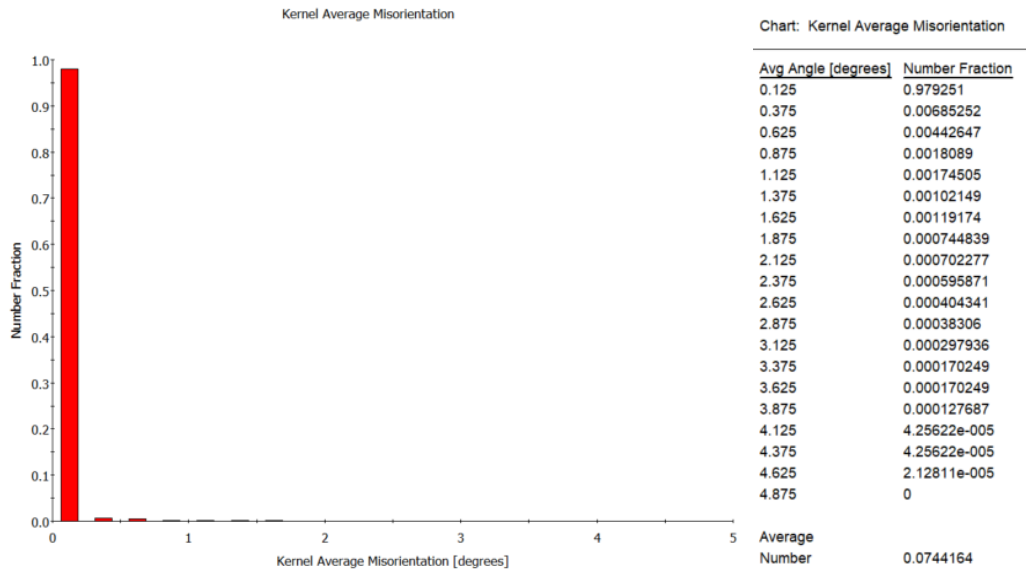




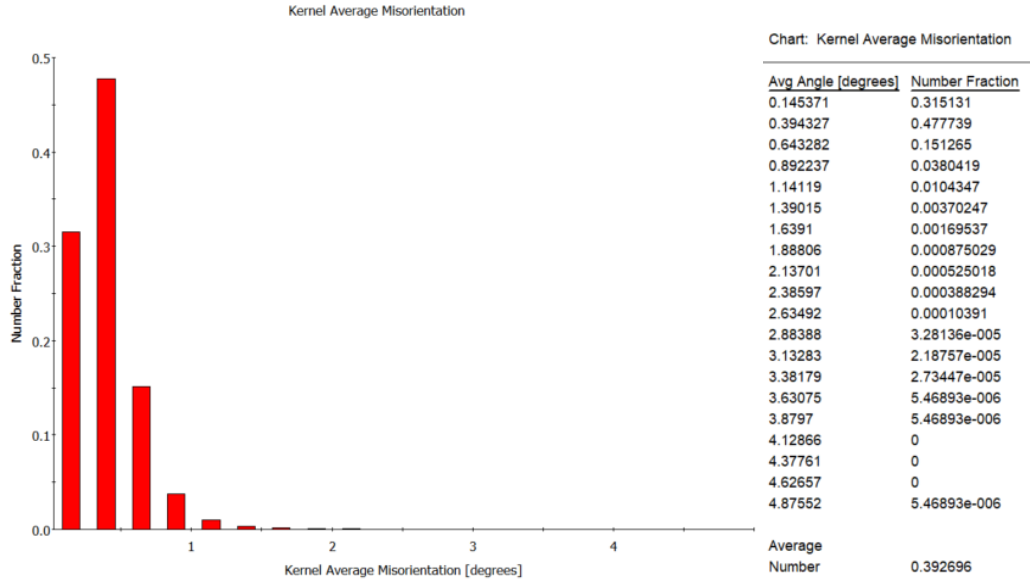
c) %40 Gerinim uygulanan

Şekil 9. 33 IPF diyagramları.

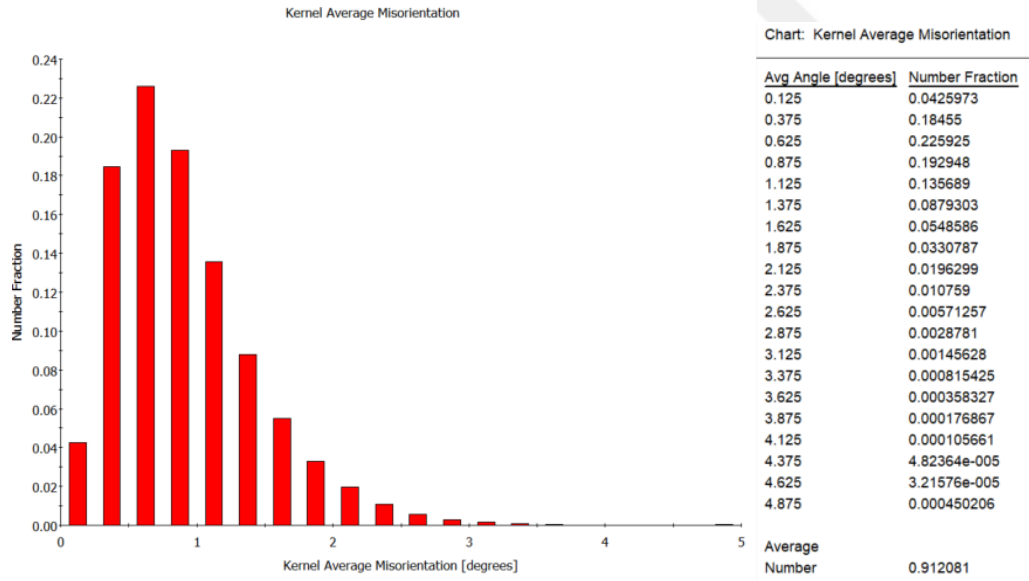
Bu incelemelere ilave olarak bölgesel yönlenme farkı diğer adıyla Kernel ortalama yönlenme farkı haritası (Kernel Average Misorientation: KAM) da kullanılmış ve dislokasyon yoğunluğu hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 9.34'te yönlenme dağılımları verilmiş olup deformasyonla birlikte yönlenmenin arttığı gözlemlenmiştir. Dislokasyonlar, kafes oryantasyonundaki kalıntı gerilimler olarak kendini göstermektedir. Gerinimin bir fonksiyonu olarak yapıda küçük açılı tane sınırları (2° - 15°) artmakta ve küçük açılı tane sınırlarının yüksek yoğunlukta olduğu bölgeler, dislokasyon yoğunluğunun arttığını göstermektedir (Şekil 9.35).



a) Gerinim uygulanmayan malzeme

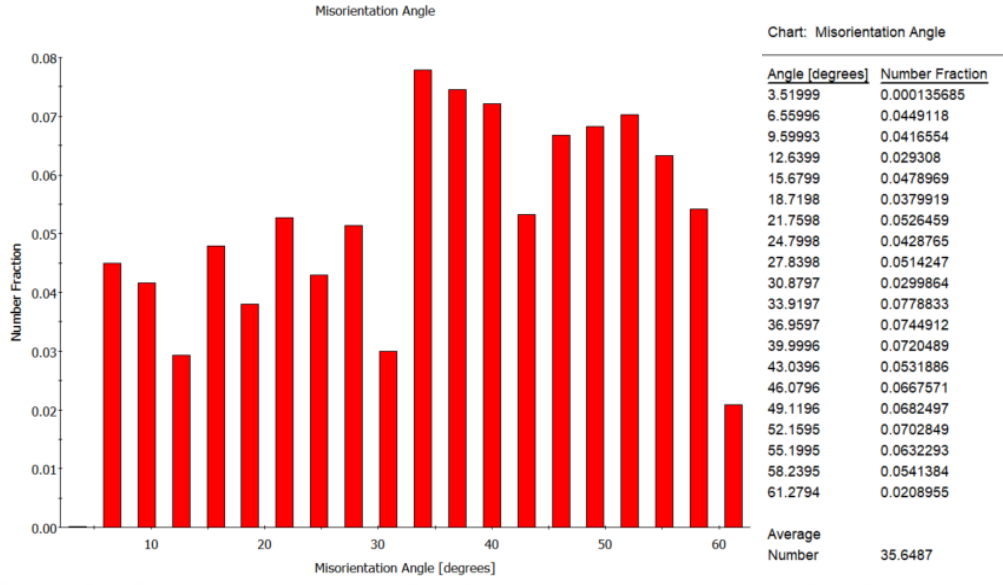


b) %10 Gerinim uygulanan

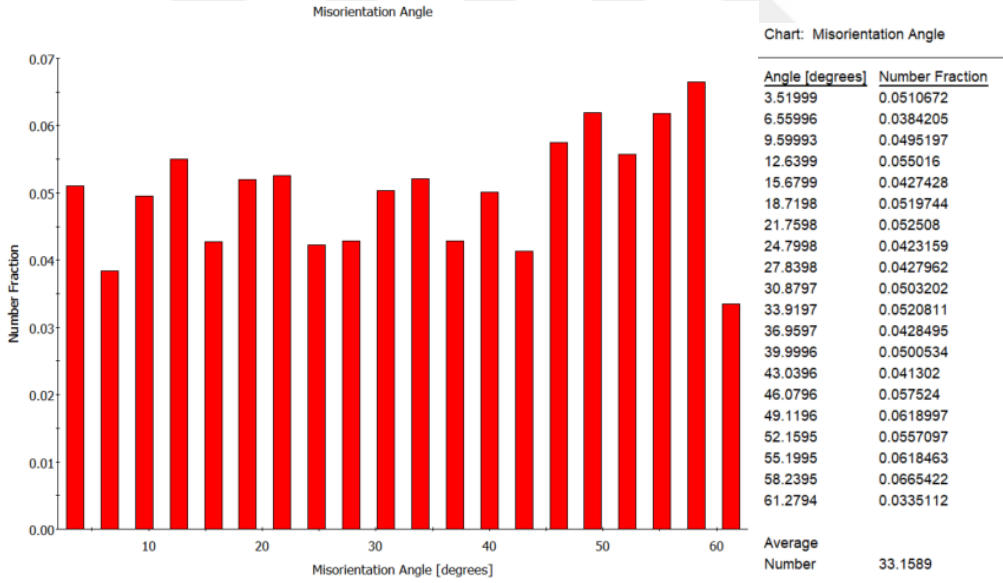


c) %40 Gerinim uygulanan

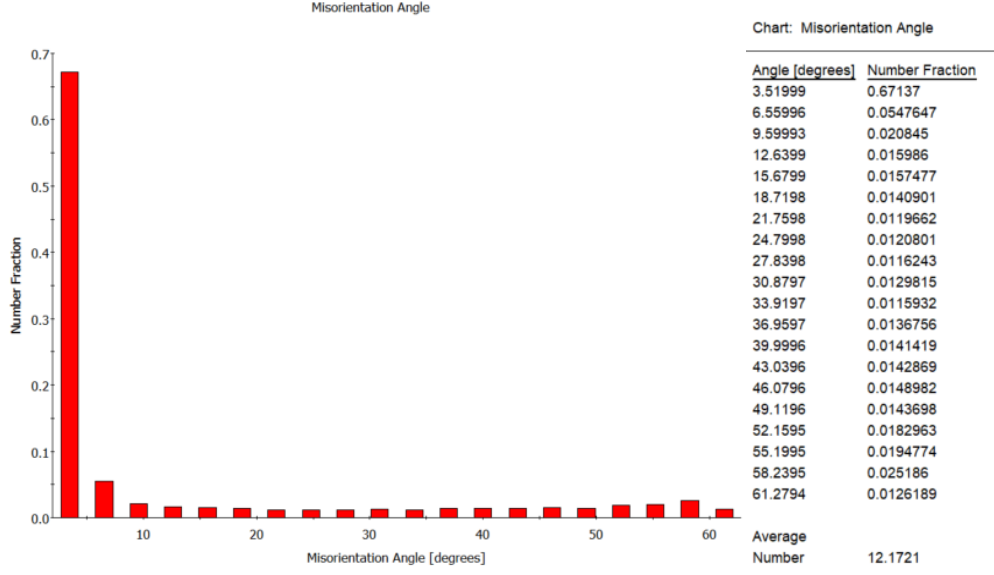
Şekil 9. 34 KAM diyagramları



a) Gerinim uygulanmayan malzeme



b) %10 Gerinim uygulanan



c) %40 Gerinim uygulanan

Şekil 9. 35 Yönlenme diyagramları

Yukarıdaki çalışmalara ilave olarak TSL yazılımı kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda dislokasyon yoğunluğu sayısal olarak da hesaplanmıştır. Bütün sonuçlar birbirini destekler nitelikte olup deformasyonla birlikte dislokasyon yoğunluğunun $3,09 \text{ m}^{-2}$ değerinden $89,81 \text{ m}^{-2}$ değerine arttığı tespit edilmiştir. EBSD analizlerine ait özet sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 9. 5 EBSD Analiz Sonuçları

Gerinim Miktarı (%)	EBSD data			Doku			
	KAM (°)	Yönlenme Açısı (°)	Dislokasyon Yoğunluğu (m^{-2})	Alfa fiber (α) max.	Alfa fiber (α) ortalama	Gama fiber (γ) max.	Gama fiber (γ) ortalama
0	0,07	35,65	3,09	5,65	1,97	7,85	20,72
10	0,39	33,16	39,84	5,33	1,42	12,84	24,07
40	0,91	12,17	89,81	19,29	3,27	19,69	30,22

9.2 Hidrojen Geçirgenlik Testi Sonuçları ve Emaye Kaplama Testleri

Tavlama simülatöründe farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen numunelere toz emaye kaplama yapılmıştır. Toz emaye kaplama da her iki yüzeye siyah frit uygulanmış olup 830°C kürleme sıcaklığında 5dk bekletilmiştir. Toz emaye kaplama ve kürleme işlemi Şekil 9.36'da toz emaye kaplanan numuneler Şekil 9.37'de gösterilmiştir.



Şekil 9.36 Toz emaye kaplama ve fırında kürleme işlemi



Şekil 9.37 1mm ve 1,5mm toz emaye kaplanmış numuneler

Hidrojen geçirgenlik test cihazı ölçümlerine göre deneyimlenen datalar baz alınarak oluşturulmuş standarda göre, hidrojen difüzyon katsayısı $D < 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$ için sac malzemenin balık pulu oluşumuna dirençli olduğu, $D > 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$ için balık pulu oluşum riski olduğu bilinmektedir [155,156]

Toz emaye kaplanan numunelerden 1,5mm 850°C'de üretilen malzemenin hidrojen geçirgenlik değeri $2,83 \times 10^{-6}$ olduğu için emaye kaplama sonrası yüzeyde balık pulu oluşumu görülmüştür (Şekil 9.38). Diğer numunelerin yüzeyinde herhangi bir problem görülmemiştir. Bu çalışma ile hidrojen geçirgenlik sonuçları ve toz emaye kaplama işlemi sonrası yüzey durumu doğrulanmıştır.



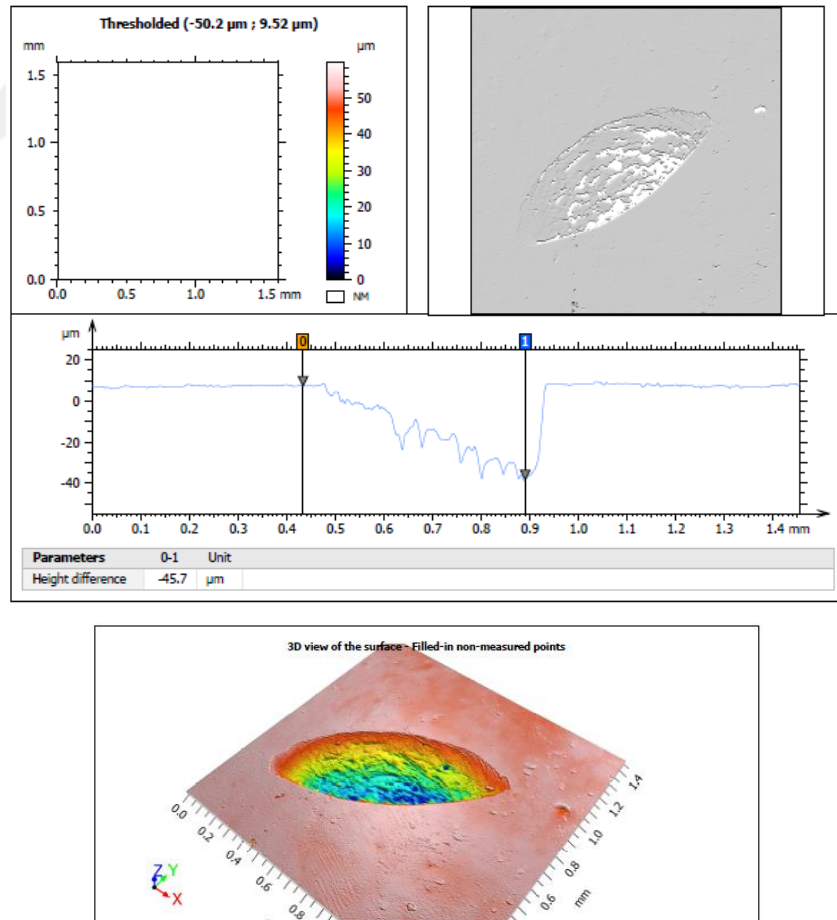
Şekil 9.38 Yüzeyinde balık pulu görülen numune

Tavlama simülatöründe farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen numunelere toz emaye kaplama yapılmıştır. Toz emaye kaplama da her iki yüzeye siyah frit uygulanmış olup 830°C kürlleme sıcaklığında 5dk bekletilmiştir. Toz emaye kaplanan numuneler Şekil 9.39 ve balık pulu kusuru profilometre ölçümü 9.40'da gösterilmiştir.



Şekil 9.39 Toz emaye kaplanmış numuneler

İlgili numunelere uygulanan toz emaye kaplama işlemi sonrası yüzeyde balık pulu veya benzer gaz çıkışı kaynak bir kusur görülmemiştir. Yapışma açısından da iyi bir performans sergilemiştir.



Şekil 9.40 Balık pulu kusuru profilometre ölçümü

9.3 Endüstriyel Üretim Sonuçlarının ve Değerlendirilmesi

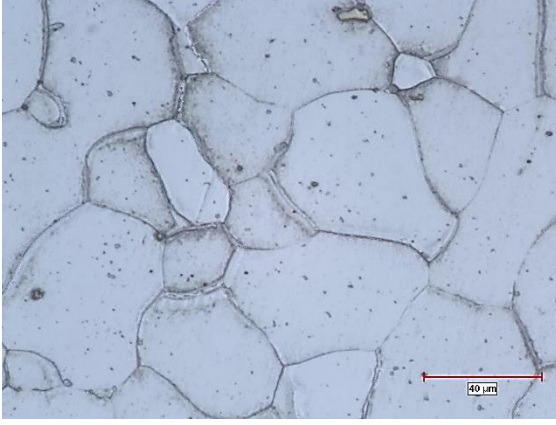
Bu iş paketi öncesinde, simülasyon üretimlerinde elde edilen bilgiler ışığında endüstriyel üretime yönelik planlamalar yapılmıştır. Bu kapsamda, üretim parametrelerinin hidrojen geçirgenlik ölçümleri ile ilişkilendirilmesi ile etkisi tespit edilen parametrelerin gerçek üretim koşullarında uygulanması ve üretimler sonrası temin edilecek numunelerin testlerine yönelik planlamalar yapılmıştır.

Deneme kapsamında kullanılacak bobinlere ait dökümlerden elde edilen slabların ilk etapta sıcak haddeleme üretim süreçleri planlanmıştır. Erdemir 2. Sıcak Haddehane’de üretilen bobinlere farklı sarılma sıcakları uygulanarak üretimler gerçekleştirilmiştir. Sıcak sac kalınlığı 2,9 mm olan bobinlerde sarılma sıcaklığının hidrojen geçirgenlik özelliği üzerine etkisini görmek amacıyla ikmal sıcaklığı 925°C, sarılma sıcaklığı 680°C ve 740°C olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Sıcak haddeleme üretimleri yapılan bobinlerden alınan numunelere hidrojen geçirgenlik testleri, mikroyapı incelemeleri ve inklüzyon/çökelti analizi gerçekleştirilmiştir.

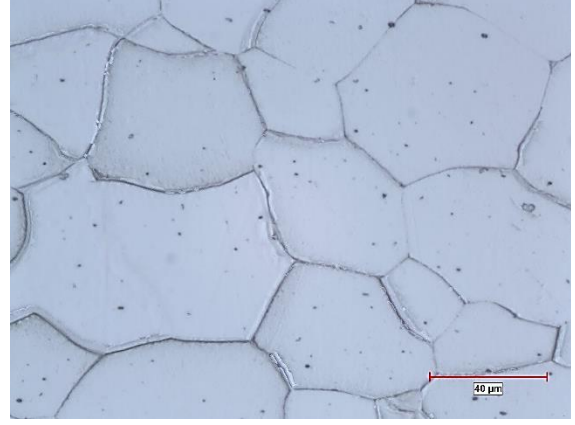
Sıcak haddeleme üretimleri tamamlanan malzemelerin 2. Soğuk Haddehane Sürekli Asitleme ve Tandem Hattı’nda soğuk ezme işlemleri uygulanmıştır. Sarılma sıcaklığının, kalınlığın ve tavlama sıcaklığının hidrojen geçirgenlik değeri üzerine etkisini görmek amacıyla 0,5 mm ve 0,8 mm sac malzemeler üzerinden Sürekli Tavlama Hattı (CAL) üretimleri gerçekleştirilmiştir.

0,5 mm ve 0,8 mm malzemelerde tavlama sıcaklığının etkisini görmek amacıyla 750°C ve 790 °C tavlama sıcaklarında üretimler gerçekleştirilmiş, üretimlerden temin edilen numunelere de hidrojen geçirgenlik testleri, mikroyapı incelemeleri, inklüzyon/çökelti analizi ve toz emaye kaplama testleri gerçekleştirilmiştir.

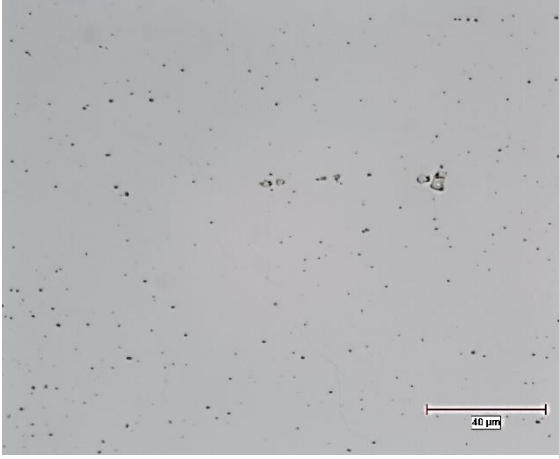
680°C ve 740°C sarılma sıcaklığında sıcak haddeleme üretimleri yapılan bobinlerden temin edilen numunelere içyapı incelemesi gerçekleştirilmiş olup mikroyapı inceleme sonuçları Şekil 9.41’de verilmiştir. 680°C sarılma sıcaklığında üretilen malzemenin içyapı tane boyutu 35.5 µm, 740°C sarılma sıcaklığında üretilen malzemedede 45 µm tane boyutu ölçülmüştür. Sarılma sıcaklığının arttırılması sonucu tane boyutunun arttığı görülmüştür.



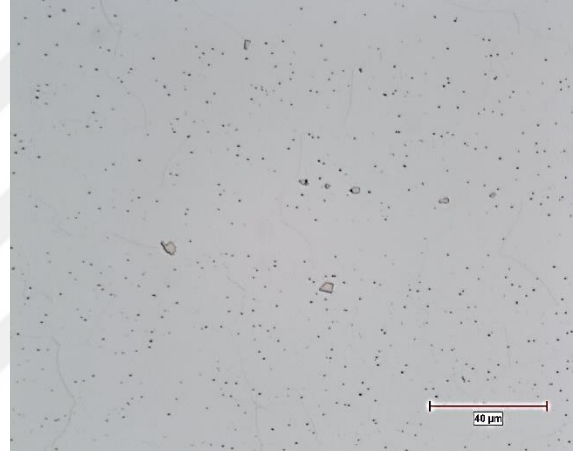
a) 680°C-X500-ASTM#6.5/35.5µm



b) 1mm-740°C- X500-ASTM#6/45µm



c) 680°C- X500-Karbür



d) 740°C- X500-Karbür

Şekil 9.41 Sıcak ürün numunelerine ait mikroyapı görüntüleri

2,9 mm 680°C ve 740°C sarılma sıcaklığında üretilen numunelerin inklüzyon miktarını kantitatif olarak tayin etmek amacıyla ThermoScientific Explorer-4 cihazında analiz çalışmaları yapılmış olup sonuçlar Tablo 9.5'te verilmiştir. İncelemelerde hidrojen geçirgenliği üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bilinen $Ti_4C_2S_2$ yapısındaki çökelti dikkate alınmıştır. Farklı sarılma sıcaklıkları uygulanan numunelerde yapılan inklüzyon/çökelti analizlerinde sarılma sıcaklığının artışına bağlı olarak inklüzyon/çökelti boyutlarının çok küçük bir miktarda irileştiği tespit edilmiştir.

Tablo 9.6 Ti₄C₂S₂ çökeltilerinin alan oranı

Sarılma Sıcaklığı (°C)	Numune No	Çökelti Tipi	Çökelti Adedi	Ortalama Çökelti Boyutu (µm)	Taranan Alan (mm ²)	Alan Oranı (10 ⁻³ mm ² /mm ²)
740	1	Ti ₄ C ₂ S ₂	7	0,67	15,00	0,0002
740	2	Ti ₄ C ₂ S ₂	4	0,57	15,00	0,0001
680	3	Ti ₄ C ₂ S ₂	3	0,44	15,00	0,0001
680	4	Ti ₄ C ₂ S ₂	3	0,53	15,00	0,0001

Tek başına çökelti boyutları veya çökelti adedi hidrojen geçirgenlik performansını değerlendirmek için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, birim alandaki çökeltilerin kapladığı toplam alan (10⁻³mm²/mm²) esas alınmış olup kayda değer bir farklılık görülmemiştir. Bunun nedeni, özellikle soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun saclarda sıcak haddelenmiş malzemeye uygulanan soğuk ezme işlemi sonrası içyapıdaki karbür yapıları kırılmakta ve oluşan mikro boşluklarda hidrojen hapsedilmektedir. Sıcak haddelenmiş malzeme için böyle bir değerlendirme yapmak mümkün değildir çünkü bobinin sıcak sarılması esnasında çökelti çökeldikten sonra herhangi bir deformasyon uygulanmamaktadır. Bu nedenle, yapı içinde bulunan hidrojen geçişini engelleyen tane sınırlarının etkinliği değerlendirilmiştir.

İlgili numunelere gerçekleştirilen hidrojen geçirgenlik testlerine ait sonuçlar Tablo 9.6'da verilmiştir. Hidrojen geçirgenlik testi cihazında literatürden de bilinen ayrıca tedarikçi firmanın şimdiye kadar yaptığı ölçümlerde elde ettiği data'lara göre oluşturduğu standarda göre, hidrojen difüzyon katsayısı $D < 2 \text{ cm}^2/\text{sn}$ için düşük balık pulu riski olduğu kabul edilmektedir. EN10209 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun çelik standardına göre yapılan değerlendirmede ise TH1 ve TH2 olmak üzere 2 tip hidrojen geçirgenlik değeri elde edilmekte olup TH1 > 100 dk/mm² ve TH2 > 6,7 dk/mm² değerleri için malzemenin balık pulu direnci olduğu

belirtilmiştir. Hidrojen geçirgenlik cihazında daha hassas ve daha doğru olarak gerçekleştirilen ölçümlerden dolayı EN 10209 soğuk haddelenmiş emaye kaplamaya uygun çelik standardının güncellenmesi sonrası Hidrojen geçirgenlik cihazını baz alarak hidrojen geçirgenlik ölçümlerini revize edeceği bilgisi cihazı üreten firma tarafından paylaşılmıştır. Hidrojen geçirgenlik katsayısı açısından yapılan değerlendirmede 680°C sarılma sıcaklığında üretilen malzemelerin ortalama hidrojen geçirgenlik katsayısı $2,77 \times 10^{-6}$ 740°C'de üretilen malzemelerin ise $5,26 \times 10^{-6}$ olarak ölçülmüştür. Bu durumun düşük sarılma sıcaklığında üretilen malzemelerin tane boyutunun küçük (35,5 μm) olmasına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Malzeme içyapısında bulunan tane sınırları H geçişine engel teşkil ettiği için düşük sarılma sıcaklığında üretilen malzemenin tane boyutunun daha küçük olması tane sınırı sayısını arttırmakta ve daha düşük hidrojen difüzyon katsayısı değerine neden olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 9.7 Numune bilgileri ve hidrojen difüzyon katsayısı değerleri

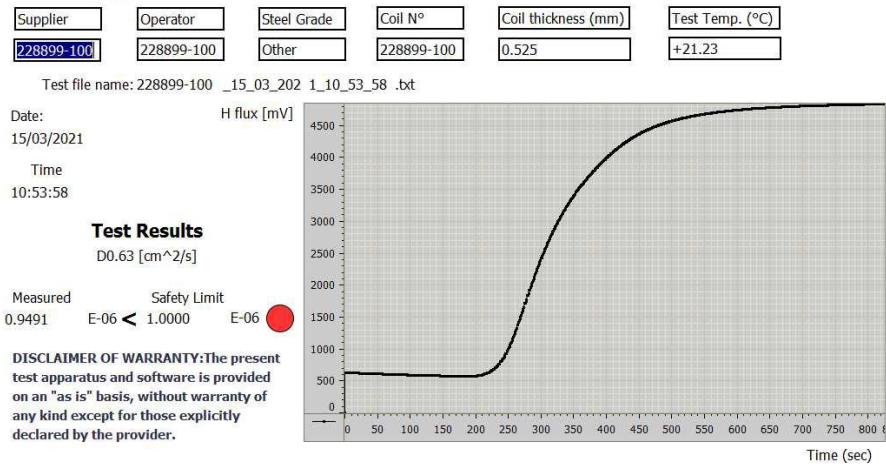
Numune No	Kalınlık (mm)	Sarılma Sıcaklığı (°C)	Hidrojen Difüzyon Katsayısı D (cm^2/sn)	Geçirgenlik Süresi (dk)	EN 10209 Standardına Göre Balık Pulu Oluşum Riski Değerlendirmesi	
					Düşük TH1 >100	Düşük TH2 >6,7
					TH ₁ dk/mm ²	TH ₂ dk/mm ²
1	2,9	680	$2,63 \times 10^{-6}$	105,5	188,2	12,5
2	2,9	680	$2,92 \times 10^{-6}$	91	162,3	10,8
3	2,9	740	$5,34 \times 10^{-6}$	59,3	105,2	7
4	2,9	740	$5,19 \times 10^{-6}$	58	102,8	6,9

Sıcak haddeme üretimleri sonrası soğuk haddelenen bobinler Erdemir Sürekli Tavlama Hattı'nda 750°C ve 790°C'de 60 sn süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuş olup numunelere gerçekleştirilen hidrojen geçirgenlik testlerine ait sonuçlar Tablo

9.7’de ve hidrojen geçirgenlik cihazı tarafından verilen çıktılar Şekil 9.42’de gösterilmiştir.

Tablo 9.8 Numune bilgileri ve hidrojen difüzyon katsayısı değerleri

Numune No	Kalınlık (mm)	Sarılma Sıcaklığı (°C)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (sn)	Hidrojen Difüzyon Katsayısı D (cm ² /sn)	Geçirgenlik Süresi (dk)	EN 10209 Standardına Göre Balık Pulu Oluşum Riski Değerlendirmesi	
							Düşük TH1 >100	Düşük TH2 >6,7
							TH ₁ dk/mm ²	TH ₂ dk/mm ²
1	0,5	680	750	60	0,95x10 ⁻⁶	13,75	748,3	49,9
2	0,5	680	790	60	1,06 x10 ⁻⁶	23,27	525,4	35
3	0,5	740	750	60	0,91x10 ⁻⁶	14	782,2	52,1
4	0,5	740	790	60	0,94x10 ⁻⁶	14,12	771,2	51,4
5	0,8	740	815	60	1,24x10 ⁻⁶	19,85	457,2	30,5
6	0,8	740	790	60	1,11x10 ⁻⁶	11,7	639,2	42,6



a)

Supplier	Operator	Steel Grade	Coil N°	Coil thickness (mm)	Test Temp. (°C)
113244-100	113244-100	Other	113244-100	0.815	+18.28

Test file name: 113244-100 _08_03_2021_08_34_47 .bt

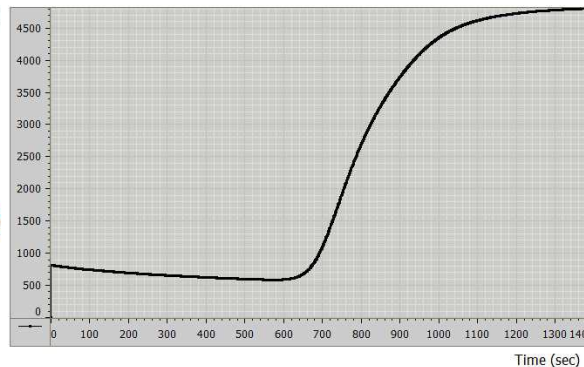
Date: 08/03/2021
Time: 08:34:47

Test Results

D0.63 [cm²/s]

Measured: 1.0634
Safety Limit: E-06 < 1.0000 E-06

DISCLAIMER OF WARRANTY: The present test apparatus and software is provided on an "as is" basis, without warranty of any kind except for those explicitly declared by the provider.



b)

Supplier	Operator	Steel Grade	Coil N°	Coil thickness (mm)	Test Temp. (°C)
20227804	20227804	Other	20227804	0.524	+21.88

Test file name: 20227804_1_0_03_2021_12_35_36.t xt

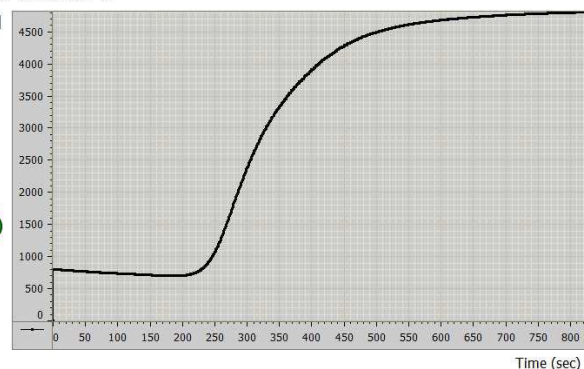
Date: 10/03/2021
Time: 12:35:36

Test Results

D0.63 [cm²/s]

Measured: 0.9171
Safety Limit: E-06 < 1.0000 E-06

DISCLAIMER OF WARRANTY: The present test apparatus and software is provided on an "as is" basis, without warranty of any kind except for those explicitly declared by the provider.



c)

Supplier	Operator	Steel Grade	Coil N°	Coil thickness (mm)	Test Temp. (°C)
20227804	20227804	Other	20227804	0.524	+21.43

Test file name: 20227804_1_0_03_2021_12_04_29.t xt

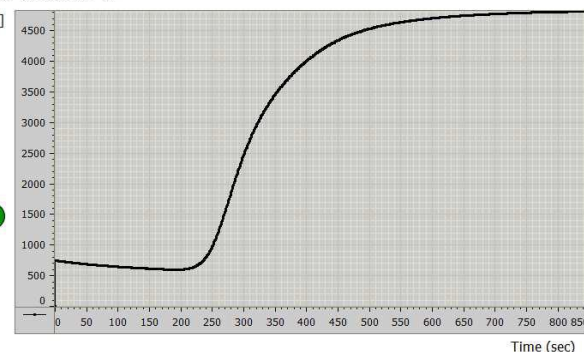
Date: 10/03/2021
Time: 12:04:29

Test Results

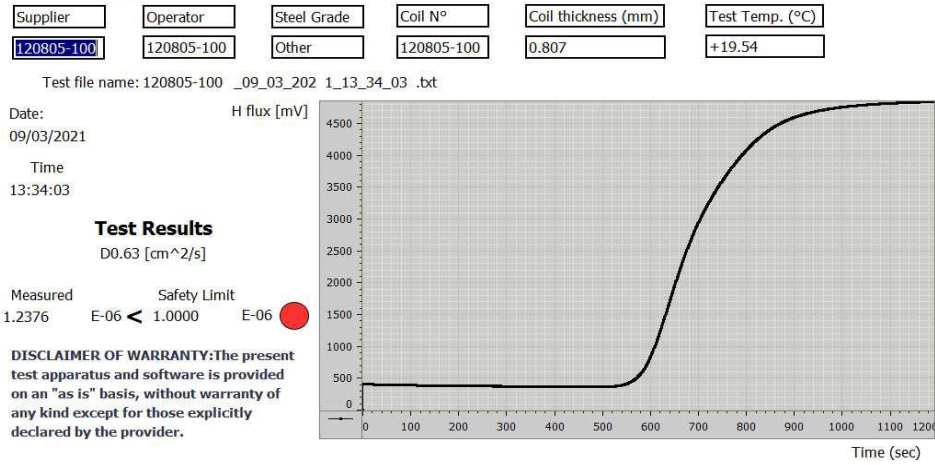
D0.63 [cm²/s]

Measured: 0.9358
Safety Limit: E-06 < 1.0000 E-06

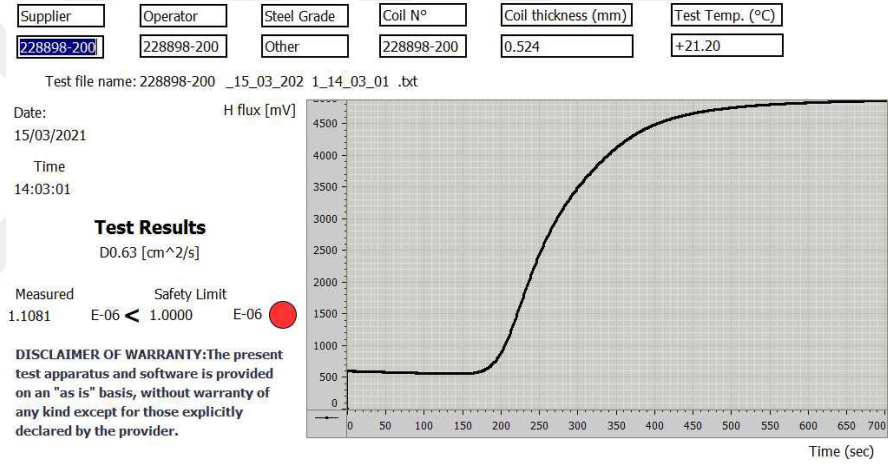
DISCLAIMER OF WARRANTY: The present test apparatus and software is provided on an "as is" basis, without warranty of any kind except for those explicitly declared by the provider.



d)



e)

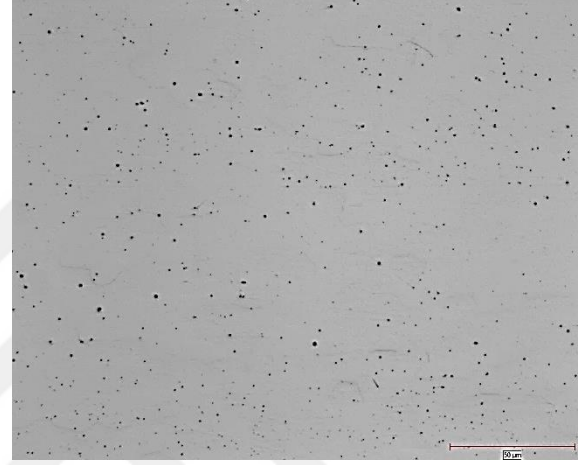
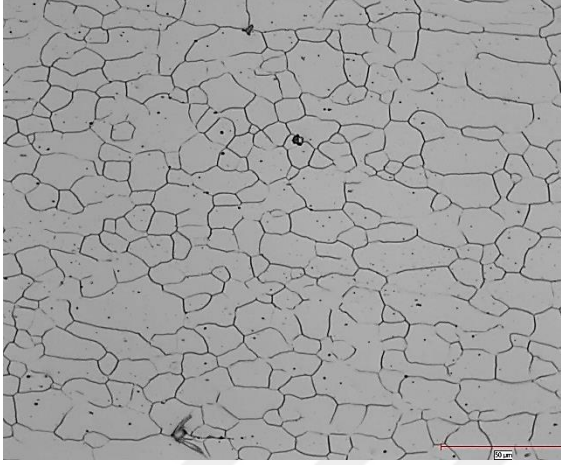


f)

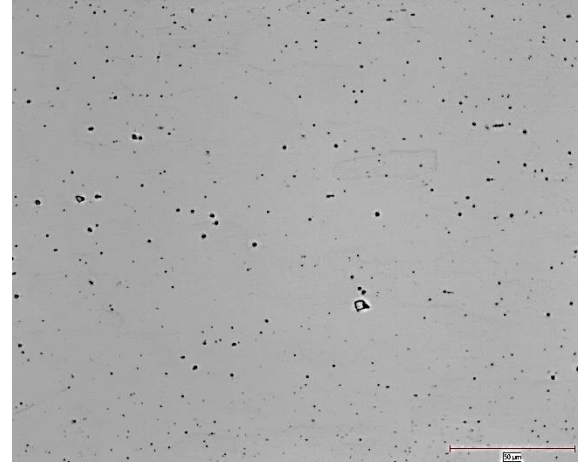
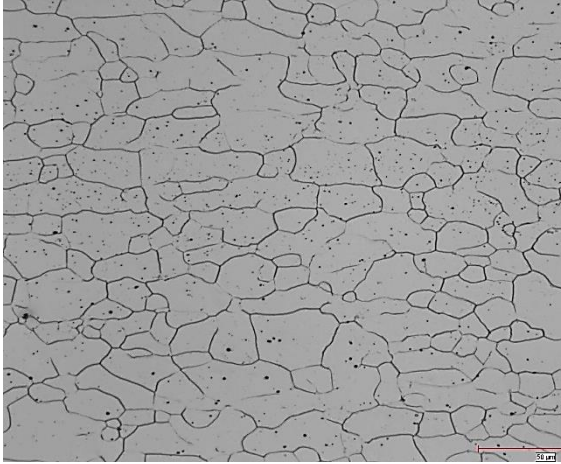
Şekil 9.42 Numunelere ait hidrojen geçirgenlik testi sonuçları; a) 0,5 mm S:680°C,T:750°C; b) 0,5 mm S:680°C,T:790°C; c) 0,5 mm S:740°C,T:750°C; d) 0,5 mm S:740°C,T:790°C; e) 0,8 mm S:740°C,T:815°C; f) 0,8 mm S:740°C,T:790°C.

İlgili numunelerin hidrojen geçirgenlik testi sonuçları incelendiğinde en iyi durumun 0,5 mm 740°C sarılma sıcaklığı ve 750 °C tavlama sıcaklığı için sağlandığı tespit edilmiş olup görece düşük performansa sahip sonuçların 0,8mm 740°C sarılma sıcaklığı ve 790 °C tavlama sıcaklığında üretilen malzemede elde edildiği görülmektedir. Simülatör üretimlerini destekler nitelikte malzeme kalınlığı arttıkça hidrojen geçirgenlik katsayısı artmakta ve geçirgenlik direnci düşmektedir.

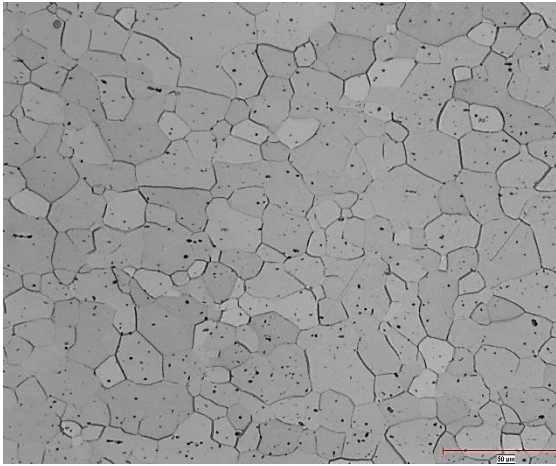
Özellikle tavlama sıcaklığının hidrojen geçirgenlik performansı üzerine etkisi metalürjik olarak değerlendirildiğinde, yüksek tavlama sıcaklığında düşük tavlama sıcaklığına kıyasla tane boyutları irileştiği için hidrojenin tutunma yöreleri olan tane sınırı azalmıştır. Bu durum hidrojen geçirgenlik özelliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Hidrojenin çelik içyapısında tutunması ve geçirgenlik süresinin az olması için küçük taneli yapı olumlu etki yapmaktadır. Mikroyapı inceleme sonuçları Şekil 29'da verilmiştir.



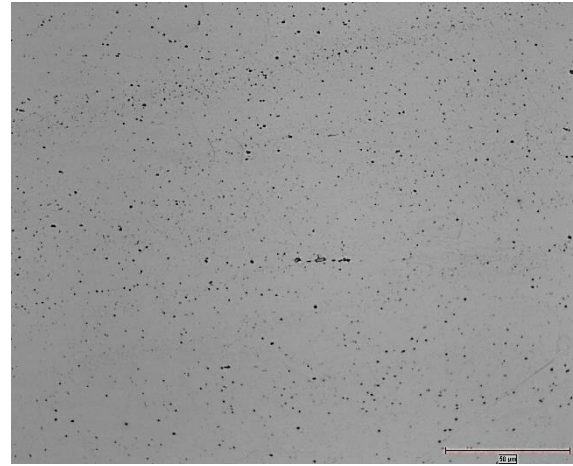
a) 0,5 mm S:680°C, T:750°C -X500-ASTM#10/11,2μm **b)** 0,5 mm S:680°C, T:750°C- X500 Karbür



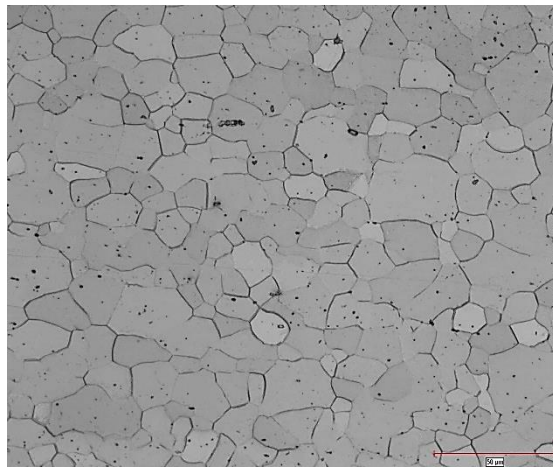
c) 0,5 mm S:680°C,T:790°C X500-ASTM#9.5/13.4μm **d)** 0,5 mm S:680°C,T:790°C X500-Karbür



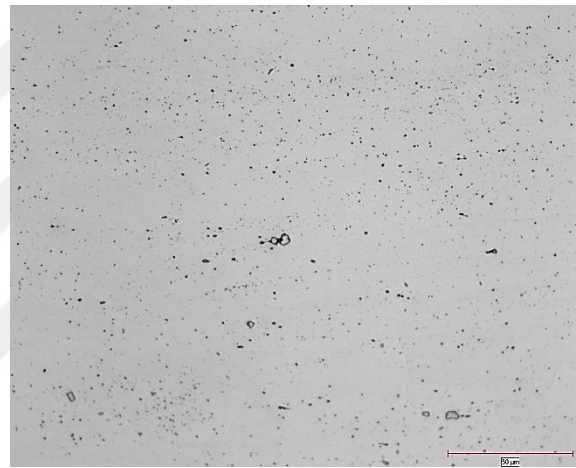
e) 0,5 mm S:740°C,T:750°C X500-ASTM#10/10μm



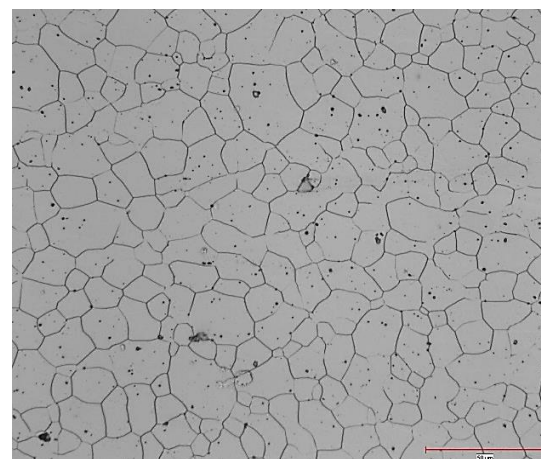
f) 0,5 mm S:740°C,T:750°C X500-Karbür



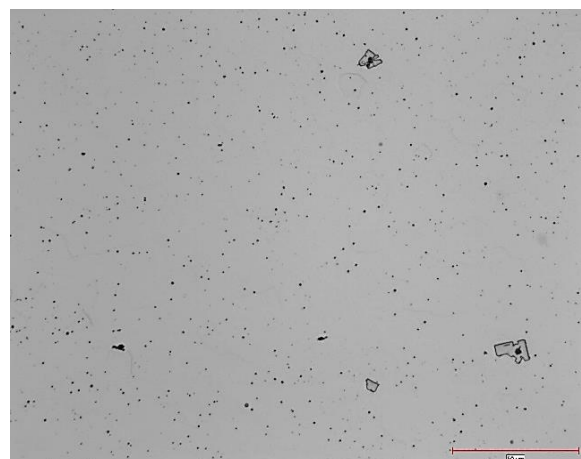
g) 0,5 mm S:740°C,T:790°C X500-ASTM#9.5/13,4μm



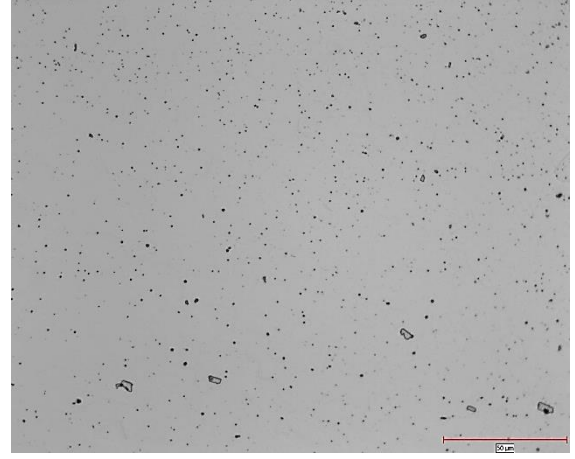
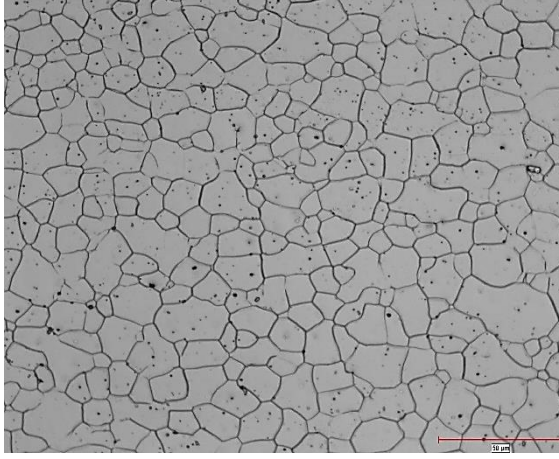
h) 0,5 mm S:740°C,T:790°C X500-Karbür



i) 0,8 mm S:740°C,T:815°C X500-ASTM#9.5/13,4μm



j) 0,8 mm S:740°C,T:815°C X500-Karbür



j) 0,8 mm S:740°C,T:790°C X500-ASTM#10/11,2µm

k) 0,8 mm S:740°C,T:790°C X500-Karbür

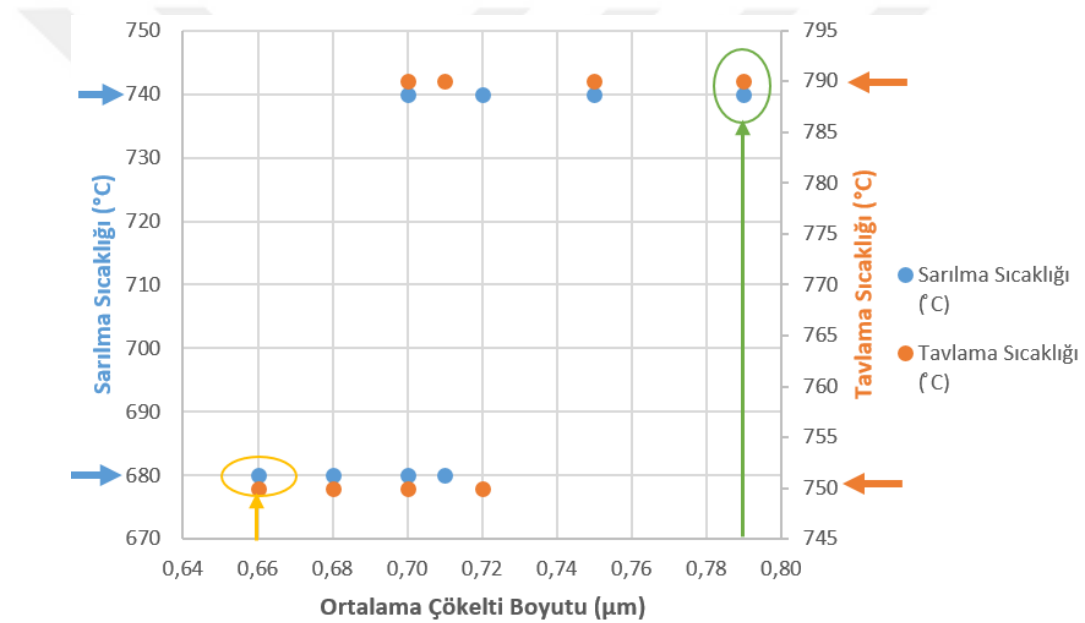
Şekil 9.43 Hat numunelerine ait mikroyapı görüntüleri

Tablo 9.9 $Ti_4C_2S_2$ çökeltilerinin alan oranı

Sarılma Sıcaklığı (°C)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Numune No	Çökelti Tipi	Çökelti Adeti	Ortalama Çökelti Boyutu (µm)	Taranan Alan (mm ²)	Alan Oranı (10 ⁻³ mm ² /mm ²)
740	750	1	$Ti_4C_2S_2$	22	0,70	2,60	0,0033
740	750	2	$Ti_4C_2S_2$	17	0,72	1,60	0,0043
740	790	1	$Ti_4C_2S_2$	6	0,79	1,96	0,0015
740	790	2	$Ti_4C_2S_2$	10	0,75	1,40	0,0032
680	750	1	$Ti_4C_2S_2$	10	0,68	1,36	0,0027
680	750	2	$Ti_4C_2S_2$	12	0,66	1,40	0,0029
680	790	1	$Ti_4C_2S_2$	10	0,70	1,82	0,0021
680	790	2	$Ti_4C_2S_2$	9	0,71	1,93	0,0018

0,5 mm kalınlığa sahip numunelerden sarılma sıcaklığı 680°C ve 740°C tavlama sıcaklığı ise 750°C ve 790°C olan numunelerin inklüzyon miktarını kantitatif olarak

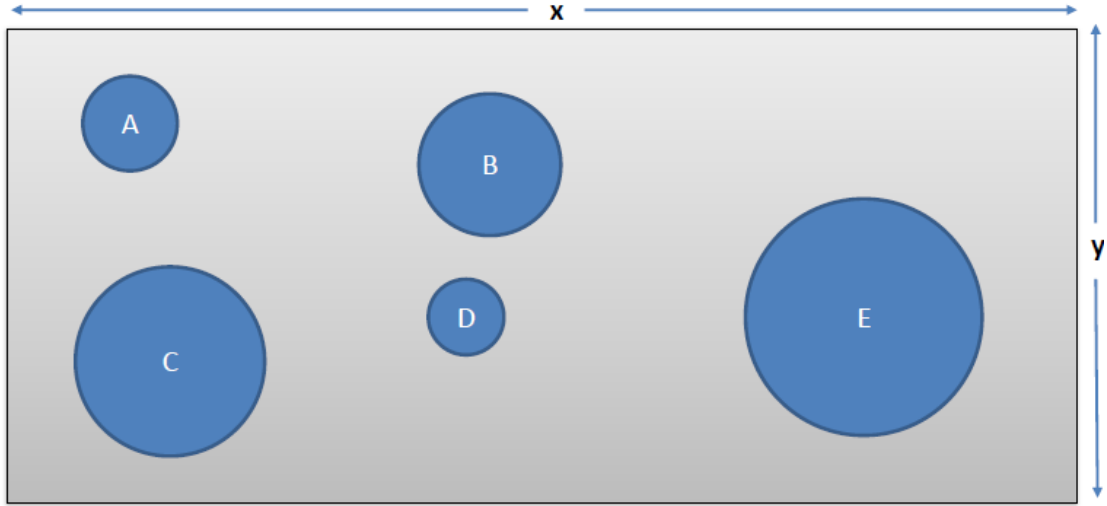
tain etmek amacıyla ThermoScientific Explorer-4 cihazında analiz çalışmaları yapılmış olup birim alandaki çökeltilerin kapladığı toplam alan ($10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^2$) her iki tavlama sıcaklığı için 2'şer adet numune üzerinden hesaplanmıştır (Tablo 9.8). Farklı sarılma ve tavlama sıcaklıkları uygulanan numunelerde yapılan inklüzyon/çökelti analizlerinde sarılma ve tavlama sıcaklığının artışına bağlı olarak inklüzyon/çökelti boyutlarının 0,75-0,79 μm seviyesinde olup bir miktar irileştiği tespit edilmiştir. Şekil 9.44'te görüldüğü gibi sarılma sıcaklığı düşük (680°C) ve tavlama sıcaklığı düşük (750°C) durumu için ortalama çökelti boyutu 0,66 μm , tam tersi durum için yüksek sarılma sıcaklığında ve yüksek tavlama sıcaklığında üretim yapılan malzemede ise 0,79 μm ortalama çökelti boyutu tespit edilmiştir.



Şekil 9.44 Sarılma ve tavlama sıcaklığına bağlı ortalama çökelti boyutu değişimi

Tek başına çökelti boyutları veya çökelti adedi hidrojen geçirgenlik performansını değerlendirmek için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, birim alandaki çökeltilerin kapladığı toplam alan ($10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^2$) esas alınmıştır. Birim alandaki inklüzyon oranı incelendiğinde simülatör üretimlerine benzer şekilde endüstriyel üretimlerde de düşük tavlama sıcaklığına sahip numunelerde partikül boyutu küçük olmasına rağmen çökelti alan oranlarının yüksek tavlama sıcaklığına sahip numunelere kıyasla daha fazla seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Şekil 9.42'de görüldüğü gibi ortalama çökelti boyutundan bağımsız olan alan oranının artışı hidrojen geçirgenlik katsayısı değerinde iyileşmeye katkı sağlamaktadır. Çünkü alan oranı ifadesi birim

kesit alanda hidrojen atomlarının difüzyonunu durduracak/engelleyecek tuzak bölgelerin miktarını temsil etmektedir. Çelik malzeme de yapılan alan oranı hesabının şematik görünümü Şekil 9.45'te verilmiştir.



Şekil 9.45 Birim alanda bulunan farklı çökeltilerin temsili boyut görünümü

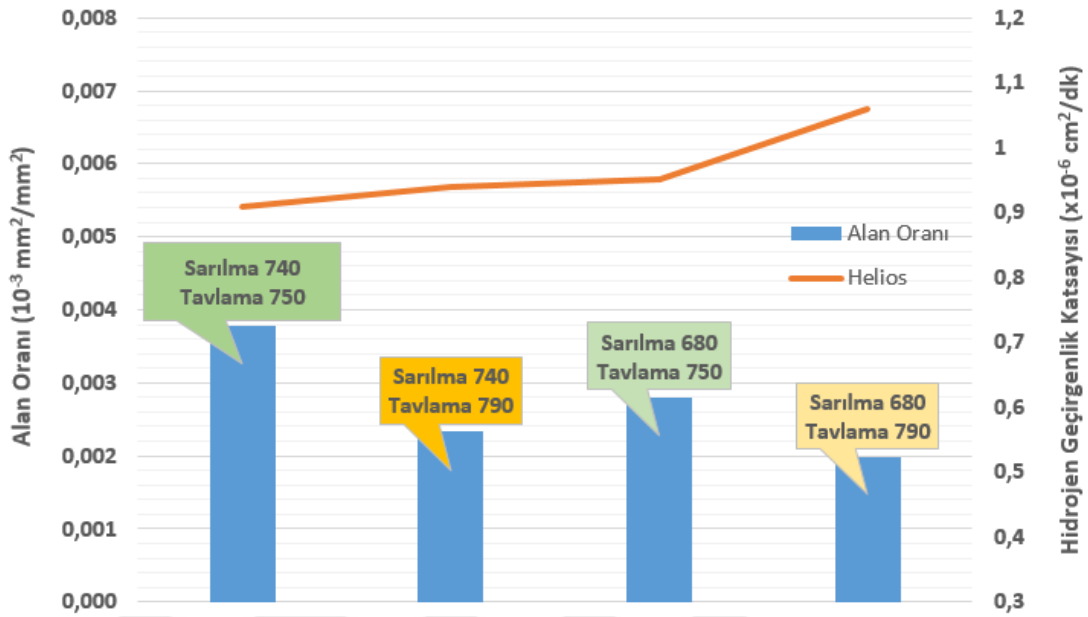
Yukarıda verilen görselde de belirtildiği gibi farklı kesit numuneleri üzerinden inklüzyon alana oranı hesaplanarak ortalama değer, yani inklüzyon yoğunluğu belirlenmektedir. Değerlendirme kriterleri içerisinde alan oranının yanında inklüzyon boyutu ve dağılımı da büyük önem arz etmektedir.

İnklüzyon alan oranı hesabı ile ilgili oluşturulan ampirik formül aşağıda verilmiştir. $X*Y$ birim alanında bulunan farklı inklüzyon alanları toplanarak belirlenen alan değerine bölünerek birim inklüzyon alan oranı elde edilmiştir.

$$\text{İnklüzyon Alan Oranı} = (A+B+C+D+E)/(x*y) \text{ [mm}^2/\text{mm}^2] \quad (9.1)$$

Hidrojen geçirgenlik performansı ve alan oranı değeri açısından en iyi değerler sarılma sıcaklığı yüksek (740°C) ve tavlama sıcaklığı düşük (750°C) olan parametreler için elde edilmiştir. İnceleme sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 9.46'da verilmiştir. Mevcut teknolojide çelik içerisinde bulunan inklüzyon/çökelti boyutlarına bağlı olarak optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu veya geçirimli elektron mikroskobunda görüntülenebilmekte ve manuel ya da otomatik olarak birim alandaki inklüzyon/çökelti miktarları sayılabilmektedir. Bu tür bir bilgi hidrojen geçirgenlik katsayısı ile ilişkilendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Birim alandaki inklüzyon miktarı ile hidrojen

geçirgenlik katsayısı arasında ilişki olduğu bilinmektedir fakat yöntem olarak bu ilişkinin nasıl ortaya konulacağı belirtilmemiştir.



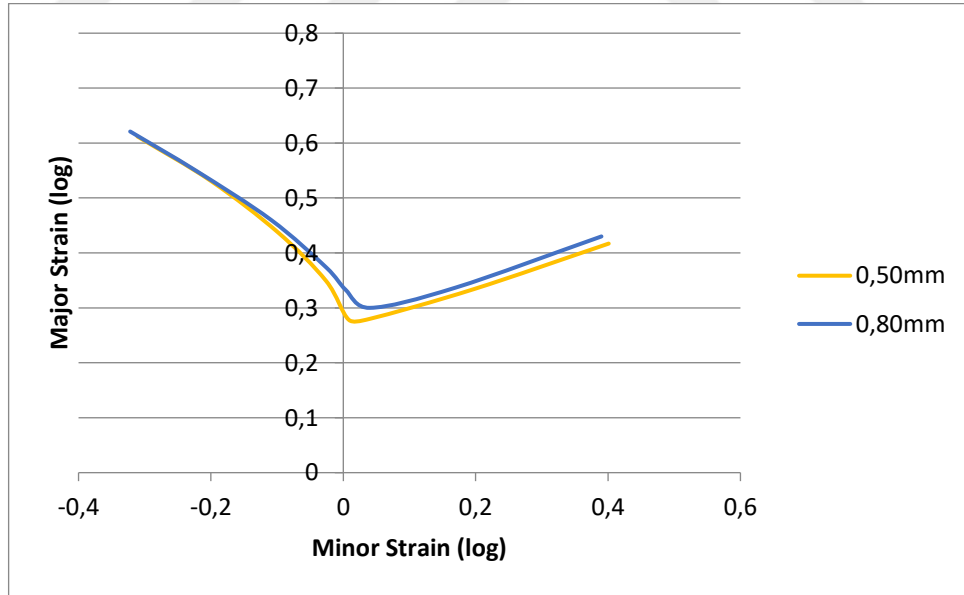
Şekil 9.46 Alan oranının sarılma ve tavlama sıcaklıklarına bağlı değişimi

Bu çalışmalarda da tek bir inklüzyon tipi üzerinden değerlendirilmeler yapılmaktadır. Bu durum tüm malzemenin hidrojen geçirgenlik özelliğini belirlemek için yeterli değildir. Birim alanda yapılan inklüzyon analizi tüm malzemenin birim alandaki tüm inklüzyon tipleri için bütünsel bir yaklaşım ile analizleri gerçekleştirmekte ve hidrojen geçirgenlik difüzyon katsayısı ile direkt olarak bağlantı kurulabilecek bir yöntemle ilgilidir. Emaye kaplamaya uygun çelik numunelerin metalografik olarak hazırlanması gerekmektedir. Bu hazırlıklar sırası ile kesme, bakalite alma, zımparalama ve parlatmadır. Numuneler öncelikle kesme işlemi ile küçültülmekte ardından yuvarlak kesitli bakalitler içerisine yerleştirilmektedir. Bakalit içerisindeki numuneler aşındırıcı zımpara kullanılarak bir kaç aşamada zımparalanmaktadır. Zımparalama işleminin ardından parlatma çuhası kullanılarak ve bu çuhalara uygun solüsyonlar enjekte edilerek aynı teknik ile parlatma işlemi gerçekleştirilmektedir. İlgili çelik numunelerin metalografik hazırlanması tamamlandıktan sonra inklüzyon/çökelti tip, boyut, miktar ve dağılımları da görüntü işleme yazılımı ile donatılmış yeni nesil elektron mikroskobu bazlı cihazlarda otomatik olarak gerçekleştirilmektedir. İnceleme yapılacak ilgili çelik numunesi cihaza yerleştirildikten sonra minimum 5 mm²'lik alanı kapsayacak şekilde koordinatlar tanımlanmaktadır. Bu analizler çelik ve inklüzyon/çökeltilerin

kontrast farkından faydalanılarak yapılmaktadır. Kontrast farkının belli bir eşik değerin üzerinde olması ile birlikte bu noktada EDS yöntemi ile kimyasal analiz yapılmakta ve elde edilen elemental sonuç cihaz kütüphanesindeki inklüzyon/çökelti tipi ile bağdaştırılmaktadır. Belirlenen alan tamamen tarandığında bu alandaki her bir inklüzyon/çökelti tespit edilerek tip (TiN; Titanyum Nitrür, $Ti_4C_2S_2$; Titanyum Karbosülfür, TiC; Titanyum Karbür, Ti-Al; Titanyum-Alüminyum Oksit, TiS; Titanyum Sülfür, MnS; Mangan Sülfür), boyut, miktar ve dağılım bilgisi verilmektedir. İlgili numunelerde inklüzyon/çökelti sayımı tamamlandıktan sonra hidrojen geçirgenlik katsayısı ölçümleri yapılmaktadır.

9.4 Hidrojen Geçirgenlik Özelliği ve Şekillendirme Özelliğinin İdeal Olduğu Üretim Parametrelerinin Değerlendirilmesi

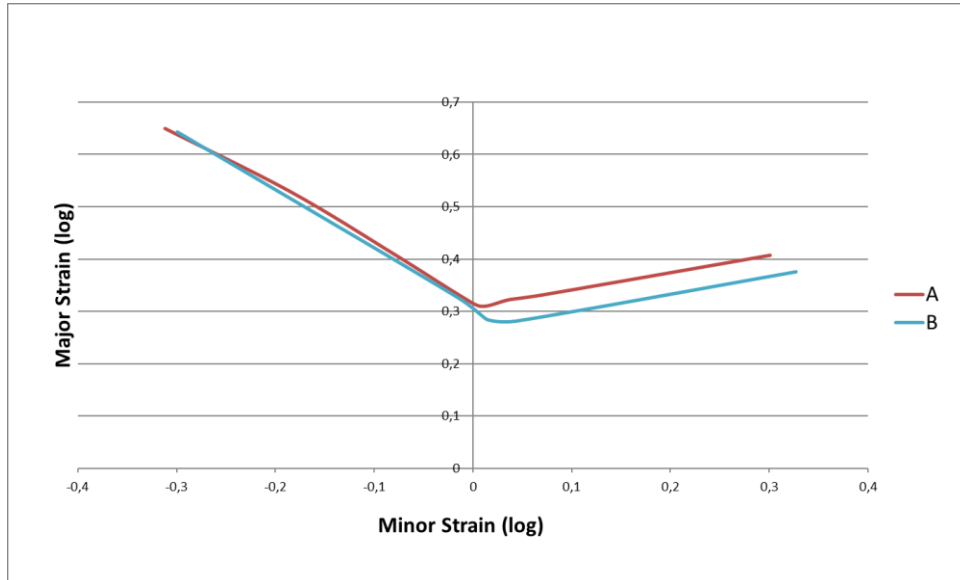
Hat üretimlerinden temin edilen 0,50 mm ve 0,80 mm kalınlıktaki numunelere şekillendirme analizi yapılmıştır. Oluşturulan şekillendirme sınır diyagramlarında (FLD) 0,80 mm numunenin diyagramda daha yukarıda olduğu tespit edilmiştir. Her iki kalınlığa ait FLD diyagramı Şekil 9.47’de verilmiştir.



Şekil 9.47 Farklı kalınlıklardaki numunelere ait FLD diyagramı

Malzeme kalınlığındaki artış limitlerinin artmasına bir başka deyişle şekillendirme sınır eğrisinin daha yukarıda çıkmasına neden olmaktadır. Şekillendirme sınır diyagramları arasındaki açıklığın fazla olması sac malzemenin daha iyi derin çekilebilmeye yani şekillendirilmeye uygun olduğunu göstermektedir. Kalınlık,

derin çekilebilme kabiliyetini iyileştirir ve iki eğri arasındaki açıklığın artmasına sebep olur. Aynı kalite sac malzeme kalınlığı incelmesine ise eğriler arası açıklığın azalacağı görülecektir. Daha yüksek kalınlıklarda eğrinin daha yukarıda oluştuğu görülür. Şekillendirme sınır eğrisinin yukarıda olmasına sac malzemenin “n” değerinin yüksek olması da etkiler. Bu bilgiler ışığında yüksek kalınlık ve yüksek “n” değerine sahip olan malzemelerin şekillendirme performansının daha iyi olabileceği değerlendirilmektedir. Şekillendirme sınır diyagramları derin çekerek şekillendirme işlemleri için geçerlidir. Sac kalınlıklarındaki artış şekillenebilirliğe olumlu yönde etki eder. Sac kalınlıklarındaki artış şekillenebilirliğe olumlu yönde etki eder. 790°C’de tavlanan numunelerde 13,4µm (x500-ASTM#9.5) tane boyutu ölçülürken 750°C’de tavlanan numunelerde 10µm (x500-ASTM#10) ölçülmüştür. Bu durumda artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak tane boyutunun irileştiğini göstermektedir. Tane büyüklükleri göz önüne alındığında; küçük taneli malzemelerin dayanımı yüksek fakat şekillendirme özelliği düşüktür. Kaba taneli sacların şekillendirilebilirlik özelliği yüksek, buna karşın yüzey düzgünlüğü "portakal" kabuğu diye anılan pürüzlü görünüme bürünebilir. A malzemesi 790°C ve B malzemesi 750°C sıcaklığında tavllanmış olup şekillendirme sınır diyagramları Şekil 9.47’de gösterilmiştir. Bu durumda, artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak şekillendirme sınır diyagramında güvenli bölgenin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 9.48 Farklı tavlama koşullarında elde edilen FLD diyagramı

Bu tez çalışmasında, hidrojen geçirgenlik katsayısının belirlenmesi ve çelik üretim parametreleri ile ilişkilendirilmesine yönelik bu sistematüğının oluşturulması önemli bir kazanım olmuştur. Özellikle beyaz eşya sektöründe ve diğer sektörlerde faaliyet gösteren firmalara geri bildirim sağlanması ve yurtdışına bağımlılığın önlenmesi açısından kıymetli bir değer taşımaktadır. Ölçüm metodolojisinin oluşturulması ve çeliğe ait hidrojen geçirgenlik özelliğinin bu cihazla karakterize edilmesi imkânı olmuştur.

Mevcut Erdemir emaye kalitelerimizin hidrojen geçirgenlik testlerinin yapılması sonucu tüm kalitelerimizin iyi bir performans gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı kalite ve kalınlık gruplarına yapılan deneysel ölçümlerde kalınlık artışına bağılı olarak malzemenin geçirgenlik direncinin düştüğü görülmüştür.

Soğuk haddeme ve tavlama simülasyon çalışmaları öncesinde metalürjik yazılım programı kullanılarak içyapıda hangi sıcaklıkta hangi yapının gerçekleşeceği öngörülerek daha az sayıda test ve doğrulama ile simülasyon üretimleri gerçekleştirilme imkânı olmuştur. Gleeble termal simülasyon cihazında rekristalizasyon testinin gerçekleştirilmesi sonucu belirlenen sıcaklık ile yazılımdan çıkan analizin sonucu ilişkilendirilerek üretim parametrelerinin birlikte değerlendirmesi yapılmıştır.

Soğuk Haddeme Simülatöründe Erdemir hatlarından alınmış sıcak haddelenmiş numunelere 0,5-1-1,5mm kalınlıklar hedeflenerek soğuk ezme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojen geçirgenlik test sonuçları incelendiğinde soğuk ezme oranının artması ile birlikte hidrojen difüzyon katsayısının düştüğü ve malzemenin hidrojen geçirgenlik direncinin arttığı tespit edilmiştir.

Tavlama ve Kaplama Simülatöründe daha önce Soğuk Haddeme Simülatöründe haddelenen 1 mm ve 1,5 mm numunelere gerçek hat parametreleri göz önüne alınarak 725°C ve 850°C sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır. Test sonuçları üzerinde kalınlığın etkisi değerlendirildiğinde gerek düşük (725°C) gerek yüksek (850°C) tavlama sıcaklıklarında kalınlığın artışına bağılı olarak hidrojen difüzyon

katsayısı değerin arttığı ve malzemenin hidrojen geçirgenlik direncinin düştüğü tespit edilmiştir. Birim alandaki inklüzyon oranı incelendiğinde düşük tavlama sıcaklığına sahip numunelerde partikül boyutu küçük olmasına rağmen çökelti alan oranlarının yüksek tavlama sıcaklığına sahip numunelere kıyasla daha fazla seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, düşük sıcaklıkta numunelerin hidrojen geçirgenlik performansını iyileştirici yönde etki yapmıştır. Bir başka deyişle, içyapıda lokal olarak irileşmiş çökelti yerine yapıda dağılmış ve birim alandaki oranı daha yüksek çökelti içeren numunelerin hidrojen geçirgenlik özelliği açısından daha gelişmiş performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Nihai ürün kullanıcısı tarafında gerçekleştirilen şekillendirme işlemi için simülasyon testi çekme testi yerine daha gelişmiş üç boyutlu olarak derin çekme testi yapılması düşünülmüştür. Derin çekilmiş numuneden hidrojen geçirgenlik testi numunesi alınması literatürde olmayan yenilikçi ve özgün bir yaklaşımdır. derin çekme cihazında Marciniak kalıbı kullanılarak hiç deformasyona uğramayan, düşük ve yüksek miktarlarda deformasyona uğrayan numuneler olmak üzere %0-%10-%40 oranlarında gerinim uygulanarak şekillendirme testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında %40 deformasyon miktarında kırılan ikincil fazlara bağlı olarak hidrojen tutma kabiliyetinin iyileştiği ve buna bağlı olarak hidrojen geçirgenlik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir.

Deformasyonun hidrojen geçirgenlik davranışına olan etkisinin belirlenmesi amacıyla numuneler farklı miktarlarda deforme edilmiştir. Uygulanan deformasyonla (%10 ve %40) birlikte yapı içerisinde kristalografik dokunun nasıl değiştiği EBSD ile incelenmiştir. Artan deformasyonla birlikte α fiber ($\langle 011 \rangle // RD$) yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

Simülasyon üretimlerinde elde edilen bilgiler ışığında endüstriyel üretime yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda, ilk etapta Erdemir 2.Sıcak Haddehane’de sarılma sıcaklığı 680 °C ve 740°C olan 2,9 mm numunelerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. 680°C sarılma sıcaklığında üretilen malzemenin içyapı tane boyutu 35.5 μm , 740°C sarılma sıcaklığında üretilen malzemede 45 μm tane boyutu ölçülmüştür. Sarılma sıcaklığının arttırılması sonucu tane boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Hidrojen geçirgenlik katsayısı açısından yapılan değerlendirmede 680°C sarılma sıcaklığında üretilen malzemelerin 740°C’de üretilen malzemelere

göre daha düşük değerler elde edilmiştir. Bu durumun düşük sarılma sıcaklığında üretilen malzemelerin tane boyutunun küçük olmasına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Malzeme içyapısında bulunan tane sınırları H geçişine engel teşkil ettiği için düşük sarılma sıcaklığında üretilen sıcak ürünün daha düşük hidrojen difüzyon katsayısı değerine sahip olduğu görülmüştür.

0,5mm ve 0,8mm kalınlıklarda soğuk haddelenen malzemeler Sürekli Tavlama Hattında 750°C ve 790°C farklı tavlama sıcaklıkları uygulanarak üretilmiştir. Hidrojen geçirgenlik testi sonuçları üzerinde kalınlığın etkisi değerlendirildiğinde gerek düşük (750°C) gerek yüksek (790°C) tavlama sıcaklıklarında simülatör üretimlerinde elde edilen çıktıyı destekler nitelikte kalınlığın artışına bağlı olarak hidrojen difüzyon katsayısı değerinin arttığı ve malzemenin hidrojen geçirgenlik direncinin düştüğü tespit edilmiştir. Özellikle tavlama sıcaklığının hidrojen geçirgenlik performansı üzerine etkisi metalürjik olarak değerlendirildiğinde, yüksek tavlama sıcaklığında düşük tavlama sıcaklığına kıyasla tane boyutları irileştiği için hidrojenin tutunma yöreleri olan tane sınırı azalmıştır. Bu durum hidrojen geçirgenlik özelliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Hidrojenin çelik içyapısında tutunması ve geçirgenlik süresinin az olması için küçük taneli yapı olumlu etki yapmaktadır.

Hidrojen geçirgenlik davranışına müşteri prosesinin bir adımı olan şekillendirme işleminin etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda numunelere farklı miktarlarda (gerinim uygulanmayan, %10 ve %40) gerinim uygulanmıştır. Deformasyonla birlikte hidrojen geçirgenlik performansının iyileştiği tespit edilmiştir. Deformasyon uygulanan ve uygulanmayan bütün malzemelerde gama fiber (<111>//ND) yapısının baskın olduğu gözlemlenmiştir. Artan gerinmenin bir fonksiyonu olarak yapıda α fiber (<011>//RD) yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. Yapıda α fiber yoğunluğunun artması ile birlikte genel olarak γ fiber yapısının da arttığı tespit edilmiştir. Bu artışa iki fiber yapısının da ortak bileşenin olması ve ortak bileşendeki artış kaynaklı etkilendiği düşünülmektedir. Yapılan araştırmalarda difüzyon sabitinin normal koşullarda anizotropik bir parametre olduğu ancak kübik malzemelerde ise izotropik bir davranış sergilediği tespit edilmiştir. Bu durum difüzyon sabitinin çelikte yöne bağlı olmadığı ve her yönde aynı davranışı sergilediği için doku ile ilgili bir ilişkisinin olamayacağını

göstermektedir. Bu yüzden hidrojen geçirgenlik özelliğine dolaylı etkisi bulunmaktadır. Doku ile hidrojen geçirgenlik davranışı arasında direkt bir ilişki olmadığı için dislokasyon yoğunluğu üzerinde çalışmalara odaklanılmıştır. Artan gerinim ile birlikte düşük açılı tane sınırlarının ve yönlenmenin arttığı belirlenmiştir. Bu durum dislokasyon yoğunluğunun arttığının bir göstergesidir. TSL yazılımında yapılan çalışmalarda deformasyonun bir fonksiyonu olarak dislokasyon yoğunluğunun arttığı sayısal olarak tespit edilmiştir. Dislokasyonlar, hidrojen atomları için tutunma yöreleri olarak hareket etmekte ve hidrojen geçirgenlik performansını iyileştirmektedir. Bu durum hidrojen geçirgenlik test cihazı ile yapılan test sonuçlarında da belirlenmiş ve elde edilen sonuçların birbirini destekler nitelikte olduğunu göstermektedir.

Birim alandaki inklüzyon oranı incelendiğinde simülatör üretimlerine benzer şekilde endüstriyel üretimlerde de düşük tavlama sıcaklığına sahip numunelerde partikül boyutu küçük olmasına rağmen çökelti alan oranlarının yüksek tavlama sıcaklığına sahip numunelere kıyasla daha fazla seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, hidrojen geçirgenlik değerini iyileştirici yönde etki yapmaktadır. İlgili numunelere uygulanan toz emaye kaplama işlemi sonrası yüzeyde balık pulu veya benzer gaz çıkışı kaynak bir kusur görülmemiştir. Yapışma ve kaplama kalitesi açısından da iyi bir performans sergilemiştir.

Bu tez çalışmasında, üretim parametrelerinin emaye çeliklerin şekillendirme performansı ve hidrojen geçirgenlik direnci üzerindeki etkilerini incelemek için hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekte çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneysel simülasyon çalışmaları sonucunda soğuk haddeleme miktarının artması, tavlama sıcaklığının düşmesi ve şekillendirme gerinim oranının artmasıyla hidrojen geçirgenlik direncinin iyileştiği tespit edilmiştir. Öte yandan, sıcak haddeleme esnasında uygulanan bobinin sarılma sıcaklığının artması, soğuk haddeleme esnasında uygulanan ezme oranı ve tavlama sıcaklıklarının artması ile şekillendirme özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Son olarak, hidrojen geçirgenlik direnci ve şekillendirme özelliklerini optimum seviyede sağlayacak uygun çelik üretim parametreleri belirlenmiştir.

- [1] S. Rossi, F. Russo, M. Calovi, "Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review," in *J. Coat. Technol. Res.*, pp. 39-52, 2021, doi:10.1007/s11998-020-00415-3.
- [2] J. Wratil, *Vitreous Enamels*. Borax Holding Limited, 1994, pp. 7,14.
- [3] A. Çavuşoğlu, "Emaye okulu ders notları" in *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, 2011, pp. 13-36.
- [4] A. Ubertazzi, N. Wojciewski, *Vitreous enamels-properties-history-production-applicable standards*. 4 th Edition, 2004.
- [5] S.Pagliuca, W.D. Faust, "Porcelain Vitreous Enamels and Industrial Enamelling Processes," *International Enameller Congress*, Milan, Italy, 2011.
- [6] E.A.Yatsenko, O.S. Krasnikova, E.B. Zemlyanaya, V.N. Romanova, "Colorimetric characteristics of colored single-coat enamels," *Glass and Ceramic*, pp. 313-315, 2007, doi: 10.1007/s10717-007-0079-3.
- [7] S. Rossi, C. Zanella, R. Sommerhuber, "Influence of mill additives on vitreous enamel properties," *Materials and Design*, vol. 55, pp.880–887, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.10.059.
- [8] Y.K. Son, K.H. Lee, K.S. Yang, D.C. Ko, B.M. Kim, "Prediction of residual stress and deformation of enameled steel," *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, pp.1647-1653, 2015, doi: 10.1007/s12541-015-0216-9
- [9] A. Zhang, Z. Jiang, D. Wei, S. Jiao, C. Xu, "Analysis of fishscaling resistance of low carbon heavy plate steels," *J. Iron Steel Res. Int.* vol. 21, pp.469–475, 2014, doi: 10.1016/S1006-706X(14)60073-X.
- [10] G.M. Mezinskis, I. Pavlovskas, K. Malnieks, L. Bidermanis, A. Cimmers, P. Onufrijevs, "Sol- gel coated enamel for steel: 250 days of continuous high-temperature stability," *Ceram. Int.*, pp. 2974-2980, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.060.
- [11] E.R. Fabian, R. Dehuai, S. Quanshe, "Effect of texture on hydrogen permeability in low carbon al-killed steels," *Materials Science Forum*, vol. 659, pp.301–306, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.659.301
- [12] X. Chun, A. Bakker, "Effect of precipitations on hydrogen diffusivity coefficient and fishscale resistance of ultra-low carbon vanadium microalloyed steels," *23. International Enamellers Congress*, 2015.
- [13] E.R. Fabian, V. Balazs, D. Laszlo "Effect of the microstructure of Al-Killed low carbon enamel grade steel sheets on hydrogen permeability," *Materials Science Forum*. vol. 473-474, pp.201–206, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.201.
- [14] Y.W. Kim, S.W. Song, S.J. Seo, S. Hong, C.S. Lee, "Development of Ti and Mo micro-alloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing Schedule," *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. 565, pp. 430–438, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2012.12.055.

- [15] Y. Xu, W. Zhang, M. Sun, H. Yi, Z. Liu, "The blocking effects of interphase precipitation on dislocations' movement in Tibearing micro-alloyed steels," *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 177–181, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.07.135
- [16] J. Shi, X. Wang, "Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon, titanium-stabilized interstitial free steel sheets under different annealing processes," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 8, pp. 641–648, 1999, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.044
- [17] Karasu, B., Saçkan, İ., Taplı, M. C., "Emayenin Dünü ve Bugünü," *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, vol. 7(2), pp. 923-939, 2019, doi: 10.31202/ecjse.660254.
- [18] H. Kyri, *Handbook for Bayer Enamels*. Bayer AG, Leverkusen, 1998.
- [19] D. Firat, "Emaye okulu ders notları," *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, 2011, pp. 125-132.
- [20] J. V. Hoeke, "Emaye Okulu Ders Notları," *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, 2011, pp. 186–191.
- [21] S.S. Rossi, M. Calovi, D. Velez, I. Rodriguez, M. Del Rincón, J.M. Munoz, H.J. Grande, "Microstructural analysis and surface modification of a vitreous enamel modified with corundum particles," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 21, 2019, doi: 10.1002/adem.201900231.
- [22] D. Fic, C. Layne, *Optimizing Enamel Adhesion*. Porcelain Enamel Division of Ferro Corp., January 2001.
- [23] D. Futao, D. Linxiu, L. Xianghua, X. Fei, "Influence of continuous annealing process on microstructure and properties of boron containing enamel steel," *Acta Metallurgica Sinica*, vol. 49(10), pp. 1160-1168, 2013, doi: 10.3724/SP.J.1037.2013.00187
- [24] Z. Yi, W. Hongyan, W. Tong, "Effect of enamel firing process on microstructure and properties of 210 MPa grade enamel steel," *[[J]]. Heat Treatment of Metals*, vol. 41(8), pp. 94-98, 2016,
- [25] D. Futao, D. Linxiu, L. Xianghua, "Optimization of chemical compositions in low-carbon Al-killed enamel steel produced by ultra-fast continuous annealing," *Materials Characterization*, vol. 84, pp. 81-87, 2013, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2013.07.006.
- [26] D. Futao, D. Linxiu, L. Xianghua, X. Fei, "Effects of enamel firing process on structure and property of 330 MPa level hot rolled enameled steel," *Materials Production*, vol. 49, pp. 96-98, 2016.
- [27] Arcelor Mittal, *Steel for enameling and enameled steel user manual*, Luxembourg
- [28] S. Rossi, L. Bergamo, V. Fontanari, "Fire resistance and mechanical properties of enamelled aluminium foam," *Mater. Des.*, vol. 132, pp. 129–137, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.06.064.
- [29] F. Ünlükal, "Çelik ve dökme demirlerin emayelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2006.

- [30] C. Plus, "New Developments in Decarburised Enamelling Steel," *Vitreous Enameller*, Vol. 53, p-116, 2000.
- [31] P. Garcia, J. Munoz, J.A. Diez, "Corrosion resistance of enamel vitreous coating obtained by electrophoretic deposition," *Key Eng. Mater.*, vol. 654, pp. 127–131, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.654.127.
- [32] Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, *Çelik Yüzeylerin Kaplanması*. pp.189-220, 2006.
- [33] C. Ahua, Y. Chongxiang, W. Shengjie, L. Hualong, "Effect of Ni on Cu enrichment in 345 MPa grade weathering steel," *Heat Treatment of Metals*, vol.40(2), pp.35-40, 2015.
- [34] J.B. Willis, "Electrostatic spraying of porcelain enamels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 121–133, 1945.
- [35] "Geleneksel Yaş Emaye Kaplama Yönteminin Gösterimi." <https://www.eic-vitreous-enamel.com/equipmentprocess/coating/spraying/conventional-wetenameling.html>, Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [36] R. Fleischmann, W. Schaper, R. Schünemann, "Some aspects of the electrophoretic enamel deposition," *Electrochim. Acta*, vol. 29, pp. 77–80, 1984.
- [37] H.F. Evele, "Proper Care of Porcelain Enamel Powder for Electrostatic Application," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 21, pp. 125–126, 2000.
- [38] "Elektrostatik Toz Emaye Kaplama Uygulaması." https://www.eic-vitreous-enamel.com/no_cache/equipmentprocess/coating/spraying/electrostatic-powder-enameling.html, Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [39] Glenn, A.H. Porcelain enamels: Past, present and future. *Analyst* 1955, 11, 85–87.
- [40] M. Wu, M. Chen, S. Zhu, F. Wang, "Protection mechanism of enamel–alumina composite coatings on a Cr-rich nickel-based superalloy against high-temperature oxidation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 285, pp. 57–67, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.11.026
- [41] M. Wu, M. Chen, S. Zhu, F. Wang, "Interfacial reaction between SiO₂–Al₂O₃–ZnO–CaO based glass coatings and K38G superalloy substrates," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 216, pp. 145–151, 2013.
- [42] E.P. Poste, "The blistering of cast iron enamel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 16, pp. 277–292. 1993.
- [43] A.A. Zaitsev, V.S. Mogil'chenko, "Improving the enamelling properties and quality of cast iron equipment," *Glass Ceram.* vol. 2, pp. 20–23. 1998.
- [44] D. Song, R. Tang, F. Yang, Y. Qiao, J. Sun, J. Jiang, "Development of high-performance enamel coating on grey iron by low-temperature sintering," *Materials*, vol. 11, pp. 2183, 2018, doi: 10.3390/ma1112183.
- [45] A. Ashis Janah, "Vitreous enamelling of aluminium" A review. *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 1–15, 1998.

- [46] X. Huang, Zhang, Z.; Liu, X.; Zhao, Y.; Li, X. Variations of microstructure and resistance to fish-scaling of a hot rolled enamel steel before and after enamel firing. *J. Mater. Res. Technol.* 2021, 11, 466–473.
- [47] Z. Yi, W. Hong-Yan, Z. Qi, D., "Cause analysis of pit defect formation in weld seam enamel layer of enamel steel," *Physics Examination and Testing*, vol. 34(4), pp. 48-52, 2016.
- [48] W. Guodong, "Research and development of advanced heat treatment equipment, technology and product for metal materials" *Heat Treatment of Metals*, vol.41(1), pp. 1-7, 2016.
- [49] UNI EN 10209 Standard. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione; UNI: Milano, Italy, 2013.
- [50] D. Gavrilovski, M. Gavrilovski, "Properties of hot rolled steels for enamelling," *In Proceedings of the 3rd BMC*, Ohrid, Macedonia, 24–27 September, 2003.
- [51] J. Schötter, V. Flaxa, "Production and Testing of Steel Sheet for Enamelling Applications" *Steel Grips*, vol. 2, pp-96-97, 2004.
- [52] S. Pagliuca, W.D. Faust, "Porcelain Vitreous Enamels and Industrial Enamelling Processes," *The International Enamellers Institute*, Mantiva 2011.
- [53] E. Scrinzi, S. Rossi, The aesthetic and functional properties of enamel coatings on steel," *Mat. and Des.*, vol.31, pp. 4138-4146, 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2010.04.030.
- [54] Porcelain Enamel Institute Manuel Comitee "Manuel for Selection of Porcelain Enameling Steels" Porcelain Enamel Institute, PE1-201, pp. 6-9, 1995.
- [55] P. C.H. Guinnet, P. H. Abeloos, "New Development of Hot Rolled Products for Double Face Vitreous Enamelling" *Vitreous Enameller*, vol. 53, pp. 89-90, 2002.
- [56] A.M.Koç, O. Gündüz, C. Şahintürk, "Emaye Çelikleri Ve Erdemir'de Üretimi," TMMOB Makina Mühendisleri Odası.
- [57] O.Takashi, N.Akihiko and K.Teruo, "New type cold rolled steel sheet for enameling produced by the continuous casting method," *The Vitreous Enameller*, vol. 41(3) pp. 49-60, 1990.
- [58] F. Birol, S. Sezer, T. Gönül, "Emayelik saclar yüzey karbonu çalışmaları," Arçelik A.Ş. Araştırma Notu, 2009.
- [59] G. Papp, D. Geyer and G. Giedenbacher, "Continuously Cast Steel Sheet for Enamelling and Technical Properties of Hot and Cold Rolled Sheet," *The Vitreous Enameller*, vol. 41(4), pp. 71-81. 1990.
- [60] A. Yasuda, K. Ito, K. Tsunoyama, "Hot and cold-rolled steel sheets," *The Metallurgical Society*, pp. 273-285. 1988.
- [61] A.J. Haq, K. Muzaka, D.P. Dunne, A. Calka, E.V. Pereloma, "Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.38, pp. 2544–2556. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.127.

- [62] F.G. Wei, K. Tsuzaki, "Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel," *Metall. Trans. A*, vol.37, pp.331–353, 2006, doi: 10.1007/s11661-006-0004-3.
- [63] X. Yuan, "Precipitates and hydrogen permeation behavior in ultra-low carbon steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 452–453, pp. 116–120, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.10.100
- [64] J. Tao, S. Hu, J. Kong, and Y. Zhang, "Effect of process temperature on the microstructures and properties of enamels coated on Ti-bearing substrate RT360," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6276– 6285, 2017, DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.032.
- [65] G. M. A. Pressouyre, "Classification of Hydrogen Traps in Steel," *Metal. Trans. A*, 1979, vol. 10, 1979.
- [66] W. Y. Choo, Y. Lee, "Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron," *Metal. Trans. A*, vol.13, pp. 135-140, 1982.
- [67] M. Nagumo M, M. Nakamura M, K. Takai "Hydrogen Thermal Desorption Relevant to Delayed-fracture Susceptibility of High-strength Steels" *Metal. Mater. Trans. A*, 32(2): 339-347, 2001, doi: 10.1007/s11661-001-0265-9.
- [68] M. Kara, "Sürekli Tavlama Yöntemi İle Yeni Kalite Bir Emaye Çeliği Üretimi," Y.Lisans Tezi, Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014.
- [69] K. Nilsson, E. Johansson "Development of IF -steel on ultra-low-carbon basis for eddq and high-strength application using continuous-annealing (CAL) and hot-dip galvanized lines," *Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products, Indianapolis: TMS*, 1990, pp.143-160.
- [70] S. S. Sahay, A. M. Kumar, A. Chatterjee, "Development of Integrated Model for Batch Annealing of Cold Rolled Steels", *Ironmaking and Steelmaking*, vol.31, pp. 144-152, 2004, doi: 10.1179/030192304225010990.
- [71] D. P. Smith, "Hydrogen in Metals," *The University of Chicago Press*, vol. 137, pp. 57-73, 198.
- [72] M. Smialowski, "Hydrogen in Steel," Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, UK., 1992.
- [73] G. M. Pressouyre, M. Bernstein, A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 9A. pp. 1571-1580. 1978
- [74] A. R. Troiano, General Keynote Lecture, "Hydrogen in Metals," *American Society for Metals*, pp. 3-15,1974.
- [75] J. J. DeLuccia, "Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals", *ASTM Hydrogen Embrittlement*, Philadelphia, PA 19103, STP 962, pp. 17-34, 1988.
- [76] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 270, pp.90-102, 1962.
- [77] S. Wach, A. P. Miodownik, J. Mackowiak, "The Diffusion of Hydrogen through Pure Iron," *Corrosion Science.*, vol. 6. pp.271-285. 1966.

- [78] K. Kiuchi, R. B. McLellan, "The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in well annealed Deformed Iron," *Acta Metall*, vol. 31, pp. 961-984, 1983.
- [79] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski and W. Beek, "A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths," *Journal of the Electrochemical Society*. vol. 110, pp.886-890, 1993.
- [80] W. Guodong, "Research and development of advanced heat treatment equipment, technology and product for metal materials," *Heat Treatment of Metals*, vol.41, pp. 1-7, 2016.
- [81] Y. Xiaoyun, D. Linxiu, D. Futao, "Effects of Annealing Temperature on Hydrogen Storage Ability of DC05EK Enamel Steel," *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, vol.34(12), pp. 1716-1720, 2014.
- [82] J. J. DeLuccia, "Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals," *ASTM Hydrogen Embrittlement*, Philadelphia, PA 19103, STP 962, pp. 17-34, 1988.
- [83] T. Zakroczmiski, "Entry of Hydrogen into Iron Alloys from the Liquid Phase Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys" *Noyes Publications*, New Jersey, U.S.A., pp. 215-250, 1985.
- [84] F. Andreatta, P. Campestrini, H. Terryn, J.H.W. de Wit "Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century," *Publications UB*, Barcelona, pp. 803, 2004.
- [85] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, "The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates," *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. III, No. 5, pp. 619-623, 1994.
- [86] G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, "A quantitative analysis of hydrogen trapping," *Metallurgical transactions A*, vol. 11, pp. 1571-1580, 1978.
- [87] G. T. Evans and E. C. Rollason.. *Journal of Iron Steel Inst.*. Vol. 207. pp. 1484.1969.
- [88] Il. Wayne. M. Robertson., "Measurement and Evaluation of Hydrogen Trapping in Thoria Dispersed Nickel," *Metallurgical Transactions A.*, vol. 1, pp. 489-501,1979.
- [89] P. Kedzierzawski, "Hydrogen Trapping in Iron and Iron Alloys, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys," *Noyes Publications*, New Jersey, U.S.A., pp. 271-287, 1985.
- [90] R. C. Frank. C. W. Wert and H. K. Bimbaum, "Modeling Diffusion through Nonuniform Concentrations of Traps," *Metallurgical Transactions A*. vol. IDA. pp. 1627-1630. 1979.
- [91] H. Kumnick, H. Johnson, "Deep Trapping states for Hydrogen in Deformed Iron," *Acta Metallurgica*, vol. 28. pp. 33-39. 1980.
- [92] T. K. Govindan Namboodhiri and L. Nanis, "Concentration Dependence of Hydrogen Diffusion in Armco Iron," *Acta Metallurgica*, vol. 21, pp. 663-672, 1973.
- [93] R. Uzun, Ü. Başkaya, Z. Çetin, Y. Kılıç, O. Gündüz, and A. Bakkaloğlu, "Effect of strain ratio on hydrogen permeability properties of low carbon enamel steel," *Metall. Res. Technol.* vol.118, pp. 412, 2021, doi: 10.1051/metal/2021053.

- [94] N. Winzer, O. Rott, R. Thiessen, I. Thomas, K. Mraczek, T. Höche, L. Wright, and M. Mrovec, "Hydrogen diffusion and trapping in Ti-modified advanced high strength steels," *Mater. Des.*, vol. 92, pp. 450, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.12.060.
- [95] J. Yuanhui, H. Shubing, "Enameling property and hydrogen permeation of enamel steel and its weld joint," *Transactions of Materials and Heat Treatment*, vol. 38(6) pp.109-115, 2017, doi: 10.13289/j.issn.1009-6264.2016-X350.
- [96] W. Xiaonan, D. Linxiu, X. Hui, "Microstructure and property of the new low carbon cold-rolled enamel steel," *Iron and Steel*, vol.46(7), pp.64-69, 2011.
- [97] W. Xiaonan, D. Linxiu, Z. Chi, X. Hui, J. Jingmin, "Development of cold rolled steel sheet DC01EK for enameling and fish-scaling resistance," *Journal of Iron and Steel Research*, vol 23(8), pp. 49-53, 2011.
- [98] Z. Wanling, L. Jianrong, "Review on test method for fish-scaling resistance of the cold rolled enamel steel sheet," *Wuhan Iron and Steel Corporation Technology*, vol. 47(6) pp. 44-46, 2009.
- [99] W. Wan, Y.Y. Shan, and K. Yang, "Effect of TiN inclusions on the impact toughness of low-carbon microalloyed steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37A, pp. 2147–58, 2006, doi: 10.1007/BF02586135.
- [100] R. Valentini, A. Solina, L. Paganini, "Model of hydrogen behaviour in enamelling grade steels," *Roma Journal of materials science*, vol 27, 1992.
- [101] Harlet, F. Beco, L. Rennard, J., "*The Vitreous Enameller*," 1990.
- [102] Institute of Vitreous Enamellers, *Atlas of Enamel Defecets*. IVE Publication, 2004.
- [103] Q. Liu, J. Venezuela, M. Zhang, Q. Zhou, A. Atrens, "Hydrogen trapping in some advanced high strength steels," *Corros. Sci.*, vol. 11, pp. 770- 785, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.05.046.
- [104] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-CCr martensitic steel under various mechanical stress states," *Mater. Sci. Eng. A* 534, pp. 384-393, 2012.
- [105] S. Fera, A. Solina, A. Dighero, C. Nazikkol, S. Wienstroeeer, F. Schneider, "Clarification of hydrogen trap formation mechanism in Al-killed and IF steels for vitreous enamelling. Evaluation of analytical techniques for determination of fish-scale susceptibility," EU Technical Steel Research, 2004.
- [106] Valentini R, Solina A, Matera S, "Influence of Titanium and Carbon Contents on The Hydrogen Trapping of Microalloyed Steels" *Metal. Mater. Trans. A*, vol. 27(12), pp. 773-378, 1996.
- [107] Otsuka T, Tanabe T. "Hydrogen Diffusion and Trapping Process Around MnS Precipitates in α Fe Examined by Tritium Autoradiography" *J Alloy. Compd.*, pp. 446-447, 2007, DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.02.005.

- [108] F. T. Dong, L. Du, H. Liu, "Optimization of Chemical Compositions in Low-carbon Al-killed Enamel Steel Produced by Ultra-fast Continuous Annealing" *Mater. Charact.*, vol. 84, pp.81-87, 2013, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2013.07.006.
- [109] W.Y. Choo, J.Y Lee, "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron," *Metal Trans A*, vol.13, pp.135–140, 1982.
- [110] W.Y. Choo, J.Y Lee, "Effect of coldworking on the hydrogen trapping phenomena in pure iron." *Metal Trans A*, vol.14, pp.1299, 1983.
- [111] D. G. Enos, JR. A. Scully, "Critical-strain criterion for hydrogen embrittlement of cold-drawn ultrafine pearlitic steel," *Metal Mater Trans A*, vol.33, pp. 1151–66, 2002
- [112] W. C. Luu, J.K. Wu, "Effects of sulfide inclusion on hydrogen transport in steels," *Mater Lett*, vol. 24, pp.175–179, 1995.
- [113] "Balık Pulu Oluşumunu Önleyici Tuzak Bölgeler." <https://www.m2i.nl/m2i-obtains-two-nwo-grants-to-develop-dissipative-metamaterials-and-hydrogen-resistant-alloys/#>. Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [114] X. Huo, L. Li, Z. Peng, S. Chen, "Effect of TMCP schedule on precipitation, microstructure and properties of Ti-microalloyed high strength steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 23, pp. 593–601, 2016, doi: 10.1016/S1006-706X(16)30093-0.
- [115] A. Turnbull, M.W. Carroll, D.H. Ferriss. "Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel," *Acta Metallica*, vol. 37,1989.
- [116] J. Hu, Z. Marciniak and J. Duncan, "Mechanics of Sheet Metal Forming," *Butterworth Heinemann*, 2002.
- [117] D. Banabic, "Sheet Metal Forming Processes," *Verlag Berlin Heidelberg: Springer*, 2010.
- [118] A. Bakkaloğlu, *Sac Şekillendirme Prosesleri*, YTÜ Ders Notları, 2017.
- [119] S. Li, "Sheet Metal Deep Drawing for Making Metallic Parts and Structures, Metals and Alloys," v. 4, pp. 182, 2022, DOI: 10.1016/B978-0-12-819726-4.00011-9.
- [120] Luet D. J., "Bounding Volume Hierarchy and Non Uniform Rational B-Splines for Contact Enforcement in Large Deformation Finite Element Analysis of Sheet Metal Forming", Doktora Tezi, Princeton Üniversitesi Makina ve Uzay Mühendisliği Bölümü, 2016.
- [121] A. Özdemir, H. Şirin, Ç. Karataş, "Otomotiv Endüstrisinde Kullanılan Çelik Saclardaki Alaşım Elementlerinin Şekillendirmeye Etkisinin Araştırılması," *GUJ Sci, Part C*, vol. 5(4), pp. 109-119, 2017.
- [122] E. Hsu, J. E. Carsley and R. Verma, "Development of Forming Limit Diagrams of Aluminum and Magnesium Sheet Alloys at Elevated Temperatures," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2007, DOI: 10.1007/s11665-007-9196-y.

- [123] W. C. Emmens, *Formability - A Review of Parameters and Processes That Control, Limit or Enhance the Formability of Sheet Metal*. Springer Heidelberg D, 2011.
- [124] Kumar U, "Analysis of major and minor strains in sheet metal forming," *International Journal of Application or Innovation in Engineering Management* vol. 2, pp. 194-198, 2013,
- [125] M. Strano, M. Colosimo, "Logistic regression analysis for experimental determination of FLD," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 46, pp. 673-682, 2006.
- [126] O. Koçar, D. Karayel, O. Eldoğan, S. Özkan, "Tersine Mühendislik Yaklaşımı Kullanarak Sac Metalin Şekillendirme Sınır Diyagramının Belirlenmesi," *1st international symposium on innovative technologies in engineering and science*, Sakarya, Türkiye, 2013, pp. 538-547.
- [127] "Nakajima Testi Numune Görselleri, Nakajima Kalıbı Görseli, Örnek FLC Diyagramı" <https://www.zwickroell.com/industries/materialtesting/sheet-metalforming/cupping-test/forming-limit-curve-flc-iso-12004/> Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [128] S. B. Kim, H. Huh Baok, M.B. Moon "Forming limit diagram of auto-body steel sheets for high-speed sheet metal forming," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 211, pp. 851-862, 2011, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.01.006.
- [129] "Thermocalc Tanıtımı" <https://thermocalc.com/academia/free-educational-package>, Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [130] "Gleeble cihaz özellikleri." <https://www.leeble.com/products/leeble-systems/leeble-3500.html>. Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [131] J. Chen, X. Zhou, "A New Curve Fitting Method for Forming Limit Experimental Data," *J. Mater. Sci. Technical*, vol 21, pp. 521-525, 2005. doi: 10.3321/j.issn:1005-0302.2005.04.018
- [132] M. A. Aksoy, E.S. Kayalı, H. Çimenoglu, "The Influence of Microstructural Features and Mechanical Properties on the Cold Formability of Ferritic Steel Sheets," *ISIJ International*, vol. 44(2), pp. 422-428, 2004, DOI: 10.2355/isijinternational.44.422.
- [133] "Aramis özellikleri." <https://www.gom.com/metrology-systems/aramis.html> Son erişim tarihi: Mayıs 2022.
- [134] R. Valentini, I. Chimica, C. Industriale, U. Pisa, W. S. Ilva, and G. Riva, "Sviluppo Di Un Nuovo Metodo Di Misura Per La Predizione Del Colpo D'unghia Negli Acciai Da Smaltatur," *Sommario Introduzione Lavoro sperimentale*, pp. 53-58.
- [135] R. Valentini, S. Corsinovi, S. Barabesi, R. Zaccheroni, "Effect of Industrial Process Parameters on Fishscale" *Electrolux Italia Experience, 23.International Enamellers Congress*, 2015.
- [136] "İnklüzyon Analizi." <https://thermofisher.mediaroom.com/2018-04-26-Thermo-Scientific-Explorer-4-Additive-Scanning-Electron-Microscope-Delivers-First-Dedicated-Solution-for-3D-Printing-Process-Control>, Son erişim tarihi: Mayıs 2022.

- [137] F.-t. Dong, L.-x. Du, X.-h. Liu, J. Hu, F. Xue, *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 20 pp. 39-45. 2013.
- [138] TS EN 10209, 2003: Soğuk haddelenmiş düşük karbonlu yassı çelik mamüller/camsı emaye için teknik teslim şartları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [139] Ushiodan K, Yoshinaga N, Akisue O. "Influences of Mn on recrystallization behavior and annealing texture formation in ultralow-carbon and low-carbon steels," *ISIJ Int* vol. 34, pp. 85-91, 1994.
- [140] A.Deva, B.K. Jha, NS. Mishra, "Microstructural evolution during batch annealing of boron containing aluminum-killed steel," *J Mater Sci.*, vol.44, pp.3736-40, 2009.
- [141] J. Shi, X. Wang, "Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon, titanium-stabilized interstitial free steel sheets under different annealing processes," *J. Mater. Eng. Perform.* vol. 8, pp. 641-648, 1999.
- [142] T. Okuyamas, A. Nishimoto, T. Kurokawa "New Type Cold Rolled Steel Sheet for Enameling Produced by the Continuous Casting Method" *Viterous Enameller*, vol. 41(3), pp. 49-60, 1990.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. R.Uzun, Ü.Başkaya, Z.Çetin, O.Gündüz, Y.Kılıç, A.Bakkaloğlu, (2021), “Investigation of Distinct Strain Rates on Hydrogen Permeability Properties of Enamel Steel”, *20th International Metallurgy and Materials Congress*, 2021, Digital Platform, pp. 145.

Makaleler

2. R. Uzun, Ü. Başkaya, Z. Çetin, O. Gündüz, Y.Kılıç, A. Bakkaloğlu, (2021), “Effect of strain ratio on hydrogen permeability properties of low carbon enamel steel”, *Metallurgical Research & Technology*, vol.118, pp. 412-420, 2021, doi: 10.1051/metal/2021053