

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİC NANOPARTİKÜL İLAVELİ ASİTLİ ÇİNKO KAPLAMA
BANYOLARINDA YAPILAN KAPLAMALARIN MALZEMENİN
KOROZYON DİRENCİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

MUSTAFA UYANIK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
İMAL USULLERİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AYŞEGÜL AKDOĞAN EKER**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİC NANOPARTİKÜL İLAVELİ ASİTLİ ÇİNKO KAPLAMA
BANYOLARINDA YAPILAN KAPLAMALARIN MALZEMENİN
KOROZYON DİRENCİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mustafa UYANIK tarafından hazırlanan tez çalışması 09.01.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin SÖNMEZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda, korozyondan korunma proseslerinden olan elektrolitik çinko kaplama işlemi üzerinde durularak, SiC tozu ve değişik organiklerin kaplama banyosuna ilavesinin ve değişik parametrelerin kaplamanın korozyon direncine etkileri irdelenerek bir takım sonuçlara ulaşılmıştır.

Tez çalışmam esnasında, öncelikle bana her zaman yardımcı olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ayşegül Akdoğan EKER'e, kaplama işlemi gerçekleştirdiğim ve gerekli araç ve gereci sağlayan Dede Kimya firmasına, laboratuvar çalışanları ve özellikle Kimya Mühendisi Sayın Ramazan Katırcı'ya ve SEM görüntülerini almamda bana yardımcı olan Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Prof. Dr. Lütfi Öveçoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Bana daima destek olan aileme teşekkür ederim.

Ocak, 2012

Mustafa UYANIK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
KOROZYON	6
2.1 Korozyon Türleri	7
2.1.1 Homojen Dağılımlı Korozyon	8
2.1.2 Galvanik Korozyon	9
2.1.3 Erozyon Korozyonu	10
2.1.4 Kavitasyon Korozyonu	10
2.1.5 Aralık Korozyonu	11
2.1.6 Delik (Pitting) Korozyonu	12
2.1.7 Seçici Korozyon	13
2.1.8 Taneler Arası Korozyon	13
2.1.9 Gerilmeli Korozyon	14
2.1.10 Yorulmalı Korozyon	14
2.1.11 Kazımalı Korozyon (Fretaj)	15
2.1.12 Biyokorozyon	15
2.2 Korozyondan Korunma Yöntemleri	15

2.2.1	Uygun Malzeme Seçimi	15
2.2.2	Uygun Tasarım	15
2.2.3	Yüzey Kaplamaları	17
2.2.4	Boyama.....	18
2.2.5	Katodik Koruma	18
2.2.6	Anodik Koruma	19
2.2.7	İnhibitör Uygulamaları	19
BÖLÜM 3		
KAPLAMA TEKNİKLERİ		21
3.1	Termal Sprey Kaplama	22
3.2	Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)	23
3.3	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)	24
3.4	Galvanizleme.....	25
3.5	Sol-Jel Kaplama Yöntemi	27
3.6	Emaye Kaplama	27
3.7	Termokimyasal Kaplama Yöntemleri	28
BÖLÜM 4		
ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA		29
4.1	Metal Kaplama Öncesi Metale Uygulanması Gereken İşlemler	30
4.1.1	Parça Yüzeyindeki Yağ Gibi Kirliliklerin Uzaklaştırılması.....	31
4.1.2	Metal Artık ve Pulların (Tufal) Uzaklaştırılması	35
4.2	Elektrolitik Kaplamanın Kalitesine Etki Eden Faktörler	38
4.2.1	Akım Yoğunluğu	38
4.2.2	Konsantrasyon ve Karıştırma	38
4.2.3	Sıcaklık	38
4.2.4	Dağıtma Gücü.....	39
4.2.5	Asıl Metalin ve Elektrolitin Tabiatı.....	39
4.2.6	pH	39
4.3	Kaplama Banyoları.....	40
4.4	Elektrolitik Çinko Kaplama	42
4.4.1	Asidik Çinko Kaplamalar	42
4.4.2	Bazik Çinko Kaplamalar	45
4.4.3	Çinko Kaplama Prosesinde İş Akışı	48
BÖLÜM 5		
NANOMALZEMELER VE NANOTEKNOLOJİ		50
5.1	Nanoteknolojinin Kullanım Alanları.....	52
BÖLÜM 6		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		57
6.1	Çalışmanın Amacı	57
6.2	Malzeme ve Metot.....	58
6.2.1	Malzeme	58
6.2.2	Metot.....	58
6.2.3	Kullanılan Araç ve Gereçler	59

6.3	Ön Çalışmalar.....	61
6.4	SiC-Zn Elektrolitik Kompozit Kaplama Deneyleri.....	69
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		75
KAYNAKLAR		82
EK-A		
SEM-EDS GRAFİĞİ VE DEĞERLERİ.....		85
ÖZGEÇMİŞ		86

SİMGE LİSTESİ

M	Analitik ağırlık azalması
s	Birim alan
t	Zaman
m _e	Esas ağırlık (ilk tartım)
m _b	Geri kalan ağırlık (son tartım)
pH	Asitlik derecesi

KISALTMA LİSTESİ

EHS	Etil hegzil sülfat
NP10	Non iyonik yüzey aktif malzeme (nonyphenol ethoxylate)
UV	Ultraviyole
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
IBAD	İyon ışın destekli biriktirme
SEM	Scanning Electron Microscopy (Tarama Elektron Mikroskobu)
AISI	American Iron and Steel Institute (Amerikan Demir Çelik Enstitüsü)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Amerikan Malzeme ve Test Birliği)
rpm	Revolutions per minute (dakikada devir sayısı)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Korozyon olayının iki temel türü.....	6
Şekil 2. 2 Homojen dağılımlı korozyon	8
Şekil 2. 3 Homojen dağılımlı korozyona uğramış parçalar.....	8
Şekil 2. 4 Galvanik korozyona uğramış parça	10
Şekil 2. 5 Erozyon korozyonu mekanizması şematik gösterimi	10
Şekil 2. 6 Erozyon korozyonuna uğramış bakır boru.....	10
Şekil 2. 7 Gemi uskurunda kavitasyon.....	11
Şekil 2. 8 Aralık korozyonu	11
Şekil 2. 9 Aralık korozyonuna uğramış flanş.....	12
Şekil 2. 10 Delik (pitting) korozyonu	12
Şekil 2. 11 Delik (Pitting) korozyonuna uğramış boru	13
Şekil 2. 12 Prinçte seçici korozyonun mikrografik görünümü	13
Şekil 2. 13 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçasının taneler arası korozyonu	14
Şekil 2. 14 Gerilmeli korozyon	14
Şekil 2. 15 Galvanik korozyonu önlemede bakır ve alüminyum gibi birbirine yakın olmayan metallerin izole edilmesi	16
Şekil 2. 16 Tank drenaj tasarımları	16
Şekil 2. 17 Korozyon açısından kötü ve iyi yapılmış kaynaklar.....	16
Şekil 2. 18 Yetersiz kaynak nüfuziyetinden kaynaklanan aralıklardan kaçınmak için tasarımlar.....	17
Şekil 2. 19 Aralıklardan kaçınmak için conta veya dolgu uygulaması.....	17
Şekil 2. 20 Galvanik anot-kurban anotlu katodik koruma	18
Şekil 2. 21 Dış akım kaynaklı katodik koruma.....	19
Şekil 2. 22 Bir sülfürik asit tankının anodik olarak korunması	19
Şekil 3. 1 Yüzey kaplama teknolojilerinin sınıflandırılması.....	21
Şekil 3. 2 Termal sprej proseslerinden elektrik ark sprej kaplamanın şematik gösterimi	22
Şekil 3. 3 Termal sprej kaplama.....	23
Şekil 3. 4 Termal sprej yöntemlerinin sınıflandırılması.....	23
Şekil 3. 5 Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin sınıflandırılması	24
Şekil 3. 6 Buharlaştırmanın indüksiyon akımı ile yapıldığı fiziksel buhar biriktirme yöntemi	24
Şekil 3. 7 Plazma kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi	25
Şekil 3. 8 Termal kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi.....	25

Şekil 3. 9	Yaş galvanizlemenin şematik görünümü	26
Şekil 3. 10	Kuru galvanizlemenin şematik görünümü	26
Şekil 3. 11	Sol-jel yönteminin başlıca kademeleri	27
Şekil 4. 1	Sürekli tel kaplama hattının işlem akış sırası	45
Şekil 4. 2	Çinko kaplama tesisi.....	48
Şekil 4. 3	Genel bir çinko kaplama prosesinde iş akış şeması.....	49
Şekil 5. 1	Nanometre boyutunu anlatan örnekler	50
Şekil 5. 2	Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları	52
Şekil 5. 3	Nanoteknoloji pazarı.....	52
Şekil 6. 1	Çalışmada kullanılan SiC partikülün tane boyutu dağılımı	58
Şekil 6. 2	Hull cell düzeneği	60
Şekil 6. 3	Hull cell kabı.....	60
Şekil 6. 4	SiC (182 nm) ilaveli çinko kaplama alımında çift taraflı kaplama almak için kullanılan deney düzeneği.....	60
Şekil 6. 5	Hull cell cetveli	61
Şekil 6. 6	(5,10 ve 15 g/l) Tamol ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numuneler: a) 5g/l Tamol ilaveli numune, b) 10 g/l Tamol ilaveli numune, c) 15g/l Tamol ilaveli numune	62
Şekil 6. 7	(5,10 ve 15 g/l) Tamol ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 43 saat sonraki makro yapıları: a) 5g/l Tamol ilaveli numune, b) 10 g/l Tamol ilaveli numune, c) 15g/l Tamol ilaveli numune	63
Şekil 6. 8	(5,10 ve 15 ml/l) EHS ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numuneler: a) 5 ml/l EHS ilaveli numune, b) 10 ml/l EHS ilaveli numune, c) 15 ml/l EHS ilaveli numune.....	64
Şekil 6. 9	(5,10 ve 15 ml/l) EHS ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) 5 ml/l EHS ilaveli numune, b) 10 ml/l EHS ilaveli numune, c) 15 ml/l EHS ilaveli numune	65
Şekil 6. 10	Saf çinko kaplama ve çinko kaplama banyosuna 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilavesiyle kaplanan numuneler: a) saf çinko kaplanan numune, b) 1 g/l SiC (182 nm) ilaveli numune	65
Şekil 6. 11	Saf çinko kaplama ve çinko kaplama banyosuna 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) 1 g/l SiC (182 nm) ilaveli numune, b) saf çinko kaplanan numune.....	66
Şekil 6. 12	SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplama tuz testi 120.saat makro yapısı... ..	66
Şekil 6. 13	Saf asitli çinko ve SiC ilaveli çinko kaplama banyolarında 1 A akım, 10 min süre ile elle karıştırma kullanılarak kaplanan numunelerin tuz testi 90 saat sonrası makro yapıları.....	67
Şekil 6. 14	Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin makro yapıları: a)Amonyum klorürlü, b) Potasyum klorürlü.....	68
Şekil 6. 15	Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) potasyum klorürlü asitli çinko banyosunda kaplanan numune, b) amonyum klorürlü asitli çinko banyosunda kaplanan numune	69

Şekil 6. 16	1A ve 20 min, 2A ve 10 min, 1A,10 min ve 25 °C-50 °C de SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin tuz testi sonrası resimleri (90 saat)	70
Şekil 6. 17	Saf organik ilavesiz çinko kaplanan numune SEM görüntüleri	71
Şekil 6. 18	Saf çinko organik ilaveli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10) kaplanan numune SEM görüntüleri.....	71
Şekil 6. 19	Organiksiz, SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numune SEM görüntüleri.....	71
Şekil 6. 20	Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numune SEM görüntüleri	72
Şekil 6. 21	Saf organik ilavesiz çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri.....	72
Şekil 6. 22	Saf çinko organik ilaveli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10) kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri	72
Şekil 6. 23	Organiksiz, SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri	73
Şekil 6. 24	Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri.....	73
Şekil 6. 25	4 g/l ve 1g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplamaların ASTM B117 standardına göre yapılan tuz testi 48. saat makro yapıları: a) 4 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama, b) 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama....	74
Şekil 6. 26	4 g/l ve 1g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplamaların ASTM B117 standardına göre yapılan tuz testi 120. saat makro yapıları: a) 4 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama, b) 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama	74

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Korozyon türleri	7
Çizelge 2. 2 Metallerin elektrokimyasal aktivitelerine göre galvanik serileri	9
Çizelge 4. 1 Sık karşılaşılan bazı kirliliklerin sınıflandırılması	30
Çizelge 4. 2 Elektrikli alkali banyosunun koşulları	33
Çizelge 4. 3 Çeşitli çelikler için önemli bir faktör olan akım yoğunluğu	34
Çizelge 4. 4 Yüzey temizlemede kullanılan asit türleri ve konsantrasyonları	37
Çizelge 4. 5 En çok kullanılan kaplama banyoları	40
Çizelge 4. 6 Çeşitli asit banyo bileşimleri ve işlem koşulları	43
Çizelge 4. 7 Çeşitli siyanür çinko banyolarının dataları	46
Çizelge 6. 1 Elektrolitik kaplamada banyo bileşenleri	59
Çizelge 6. 2 Çalışılan organikler	59
Çizelge 6. 3 Tamol ve NP 10 ilaveli çinko kaplama işleminde kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları.	62
Çizelge 6. 4 EHS ve NP 10 ilaveli çinko kaplama, saf çinko kaplama ve SiC (182nm) ilaveli kaplama işlemlerinde kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları.....	64
Çizelge 6. 5 Saf çinko kaplama ve SiC (182nm) ilaveli kaplama işlemlerinde karıştırma uygulanarak kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları.....	67
Çizelge 6. 6 Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü banyo bileşenleri.	67
Çizelge 6. 7 Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama işlemlerinde kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları....	68
Çizelge 6. 8 SiC (182nm) partikül ilaveli çinko kaplama işleminde farklı akım, süre ve sıcaklıklarda kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları	70

ÖZET

SiC NANOPARTİKÜL İLAVELİ ASİTLİ ÇİNKO KAPLAMA BANYOLARINDA YAPILAN KAPLAMALARIN MALZEMENİN KOROZYON DİRENCİ ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mustafa UYANIK

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Metal kaplama yöntemleri, malzemelere hem mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamak hem de korozyon nedeniyle malzeme kaybının önlemesi amacıyla uygulanmaktadır. Parçadan beklenen özellikler ve kullanım yerine göre nikel kaplama, krom kaplama, çinko kaplama, kalay kaplama, bakır kaplama, soy metal kaplama ve Ni-Co, Ni-W vb. alaşım kaplama yöntemlerinden en uygun olanı seçilir.

Çinkonun elektrokimyasal özelliği ve ekonomik olması çinko kaplamaların, çeliğin korozyona karşı korunmasındaki kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Son yıllarda metallerin aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı ve korozyon direnci gibi özelliklerini geliştirmek için kompozit kaplamalar yapılmaktadır. Kompozit kaplama yöntemlerinden biri olan elektrolitik kompozit kaplama, mikron veya nano boyutlardaki partiküllerin bir kaplama çözeltisine ilave edilip, partiküllerin katotta alaşım ya da metal matris ile birlikte çöktürülmesi esasına dayanmaktadır.

2000'li yıllardan bu yana yapılan elektrolitik kompozit kaplama çalışmalarında, nanopartikül ilaveli nikel kaplama banyolarında yapılan kaplamalar ile malzemenin korozyon direncinin iyileştiği, çinko kaplama banyosuna TiO₂ ve silika nanopartikül ilavesinin ise kaplamanın korozyon direncini önemli oranda artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında endüstride yaygın olarak kullanılan çinko

kaplama banyosuna SiC nanopartikül ilavesinin korozyon direncine etkisine ilişkin herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışmada, asitli çinko banyolarına SiC nanopartikül ilavesinin korozyon direncine etkisi araştırılmış ve bu kapsamda elektrolitik kaplama işlemi, proses adımları, banyo içerikleri açıklanmış ve standart asitli çinko kaplama banyosunda SiC partikülleri ilavesiyle kaplanmış numunelerin korozyon direnci ile akım, süre, sıcaklık gibi parametrelerin korozyon direncine etkisi irdelenmiştir. Ayrıca, değişik organiklerin asitli çinko kaplama banyosuna ilavesi ile kaplanmış numunelerin korozyon direncinin değişimi saptanmaya çalışılmıştır. Kaplamaların korozyon direnci, korozyon direncinin belirlenmesinde yaygın kullanılan tuz püskürtme testi ile gözlenmiştir. Kaplanmış numunelerin korozyon öncesi ve sonrası makroyapı resimleri çekilmiş, yüzey yapılarındaki değişiklikler açıklanmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrolitik kaplama, çinko, korozyon, SiC, tuz püskürtme testi

ABSTRACT

EXAMINATION OF EFFECTS OF DEPOSITED COATINGS IN ADDED-SiC NANO PARTICLE ACIDIC ZINC DEPOSITION BATHS ON CORROSION RESISTANCE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIAL

Mustafa UYANIK

Department of Mechanical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Metal coating methods are applied to materials for both to provide improvement of mechanical properties and to prevent material loss because of corrosion. Optimum of nickel coating, zinc coating, tin coating, copper coating, noble metal coating and alloy coating like Ni-Co, Ni-W etc methods is selected according to properties expected from component and place of use.

Because of electrochemical properties of zinc and economically zinc coatings are used commonly to protect steel from corrosion.

In recent years, to upgrade properties such wear resistance, high temperature resistance and corrosion resistance of metals, composite coatings are applied. Electrodeposition composite coating which is one of composite coating methods is based on micron or nano sized particles added to a coating solution, this particles deposited in cathode with alloy or metal matrix.

In conducted electrodeposition composite coating studies since 2000s, it is concluded that coatings made in added-nano particle nickel deposition baths increase corrosion resistance of material, addition of TiO₂ and silica nano particle to zinc deposition bath significantly increase corrosion resistance of coating. In conducted literature studies, there isn't any study found that related to effect of addition of SiC nanoparticles in zinc coating baths which is commonly used in industry on corrosion resistance.

In study, effect of addition of SiC nanoparticles in acidic zinc deposition bath on corrosion resistance is investigated and in this context process of electrodeposition, steps of process, bath contents are explained and corrosion resistance of specimens which are coated in standard acidic zinc deposition bath with addition of SiC nanoparticles and effects of parameters such as current, time, temperature on corrosion resistance are examined. Also, change in corrosion resistance of specimens which are coated with addition of different organics to acidic zinc deposition bath, is tried to be determined. Corrosion resistance of coatings are observed by salt spray test which is commonly used for specification of corrosion resistance. Macrostructure pictures of surface structures of coated specimens before corrosion and after corrosion are taken, changes are tried to be explained.

Keywords: Electrodeposition, zinc, corrosion, SiC, salt spray test.

GİRİŞ

Günümüzde, endüstriyel yatırımları ve üretimin maliyetini etkileyen en önemli faktörlerden olan korozyon; metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu hasar görmeleri olayı olarak adlandırılmaktadır.

Korozyon, büyük zararlara yol açarak önemli israf kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Korozyonun bir ulusa maliyeti, gayri safi milli hasılanın yaklaşık % 3.5-5.0'ine ulaşmaktadır. Türkiye için bu değerin % 4.5 'dan daha az olmadığına ilişkin tahminler vardır. Çevre kirliliği ve emniyet ile ilgili endişelerin giderek arttığı günümüzde, korozyon önleme yöntemlerinin uygulanması önemli hale gelmiştir [1].

Korozyon önleme yöntemlerinden olan yüzey kaplama işlemi ile malzemenin korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, iletkenlik, aşınma direnci, sertlik gibi birçok özelliğinde iyileştirmeler sağlanmaktadır.

Kaplama işlemi, elektrolitik, sıcak daldırma, sıvı metal püskürtme, metal giydirme yöntemleriyle yapılmaktadır [2].

Metal kaplama yöntemlerinden olan elektrolitik kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır [3]. Günlük hayatımızda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Saatlerde gümüş kaplama, gözlüklerde altın, otomotiv ve uçak parçalarında çok çeşitli elektrolitik kaplama yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir [4].

Günümüzde birçok endüstri kolu için gerekli bir proses olan elektrolitik kaplama, basit bir işlem olması, ucuz işletim maliyeti ve düşük sıcaklıklarda kaplama işleminin gerçekleştirilmesi yönlerinden yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Ayrıca, elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzey özelliklerinin başka yöntemlerle elde edilmesi her zaman mümkün olamamaktadır [3].

Endüstride kullanılan birçok parça, başta krom ve çinko olmak üzere alüminyum, bakır, kobalt, nikel, kadmiyum, kalay ve kurşun gibi saf metallerle ya da bunların alaşımları ile kaplanmaktadır [6].

Çinko kaplamalar, atmosferik korozyona karşı gösterdiği yüksek direnç, iyi yapışma sağlaması, düşük maliyet ve işlem kolaylığı gibi özellikleri ile endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Beyaz eşya, otomotiv, elektrikli ev aletleri vb. aksam ve yedek parçaların kaplanmasında özellikle çinko tercih edilmektedir. Çinko kaplamalar, sıcak daldırma veya elektrolitik olarak uygulanmaktadır [4].

Elektrolitik çinko kaplama işlemi asitli, alkali ve siyanürlü elektrolitlerle sağlanabilmektedir. Asitli çinko kaplama işleminde ise amonyumlu ve potasyumlu olmak üzere iki farklı banyo türü kullanılmaktadır. Potasyum klorürlü banyolar, klorür içeriğinin az olması ve amonyum içermemesi ayrıca proses kontrolünün kolay olması nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir [6].

1.1 Literatür Özeti

(Lekka vd. [7]), saf nikel ve Ni-SiC nano ölçekli kompozit kaplamaların korozyon ve aşınma dirençlerinin karşılaştırılması üzerinde çalışmıştır. Çalışmada, elektrolitik kaplama banyosunda saf nikel ile kaplanmış ve kaplama banyosuna 20 g/l miktarında 20 nm SiC nano partikül ilavesiyle Ni-SiC kompozit kaplanmış 2 farklı numune alınmıştır. Kaplama işlemi öncesinde SiC nano partikül ilaveli kaplama banyosu 24 saat karıştırılmış, banyo sıcaklığı 40-50 °C arasında ve akım yoğunluğu tüm durumlarda 1,5 A/dm² tutulmuştur. Kompozit kaplamanın karakterizasyonu için yüzey morfolojisi, mikrosertlik ölçümü, aşınma dayanımı ölçümü, tuz püskürtme testi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri (EIS) ve kaplama korozyon ölçümleri yapılmıştır. Saf nikel kaplanmış numunenin vickers mikrosertliği 270 kg/mm², kompozit SiC ün ki ise 356 kg/mm² bulunmuştur. Bu sonuçla SiC nano partiküllerin kaplanmasının mekanik özelliklerinin %30 luk bir mikrosertlik artışı olduğunu gösterilmiştir. Kompozit kaplamanın aşınma dayanımının saf nikel kaplamaya göre %35.7 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tuz püskürtme testinde kompozit kaplamaların saf nikel kaplamalara oranla %57.5 -%84.6 daha fazla koruyucu karakteristik gösterdiği görülmüştür [7].

(Vaezi vd. [8]), benzer çalışma da Vaezi tarafından yapılmış olup, kaplama banyosundaki SiC konsantrasyonu, katod akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve banyo sıcaklığının nano kompozit kaplama bünyesindeki SiC nano partikül miktarına etkisini araştırmıştır. Aşınma davranışı ve

0.5 M NaCl solüsyonunda oda sıcaklığında korozyon davranışı incelenmiştir. Banyodaki SiC konsantrasyonun artması ile katodik polarizasyon potansiyelinin yükseldiği, mikro sertlik, aşınma dayanımı ve korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Düşük SiC banyo konsantrasyonlarda kaplamadaki SiC dağılımının homojen, fakat yüksek konsantrasyonlarda ise yüzeydeki SiC partiküllerin yığılması (aglomerasyon) gözlenmiştir. Kaplama öncesi banyo içindeki 50 nm boyutunda SiC nano partiküller, 1-20 g/l konsantrasyonunda elektrolitte dağıtılmıştır. Akım yoğunluğu, 5-50 mA/cm², kaplama banyosu sıcaklığı 30 ve 60 °C sıcaklıklarında kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyosundaki SiC miktarının belli bir değere kadar artmasının (max. 5 g/l), nano kompozit kaplamadaki SiC oranını arttırdığı, 5 g/l üstündeki SiC banyo konsantrasyonlarında ise partikül yığılması sonucu kaplamadaki SiC oranının azaldığı görülmüştür.

Karıştırma hızının 120 rpm'e kadar yükseltilmesi, parça yüzey kaplamasındaki SiC yüzdesini artırdığı fakat çok yüksek karıştırma hızlarında ise türbülans akış nedeniyle katot yüzeyindeki SiC partiküllerin sürüklenmesi sonucu SiC yüzdesini azaltmakta olduğu belirtilmiştir. Banyo sıcaklığının ise max. 50 °C'ye kadar kaplamadaki SiC oranını artırdığı, bu değer üzerinde ise azaldığı görülmüştür [8].

(Benea vd. [9]), saf nikel kaplama ve Ni-SiC nano kompozit yapıdaki kaplamanın korozyon dirençlerinin karşılaştırılmasını amaçlamıştır. 50 g/l SiC banyo konsantrasyonu ve 20 nm SiC nano partikül kullanılmıştır. 4 A/dm² akım yoğunluğunda kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon ölçümlerinde nano kompozit kaplamanın saf nikel kaplamaya göre daha iyi direnç gösterdiği görülmüştür. Nano kompozit kaplama daha büyük polarizasyon direnci göstermekte ve korozyon akım yoğunluğunu saf nikel kaplamaya kıyasla düşürmektedir. Nano kompozit kaplamanın sürtünme katsayısı saf nikel kaplamaya göre daha düşük olduğu belirlenmiştir [9].

(Yao vd. [10]), Ni-W/SiC nano kompozit kaplama, değişik miktarlarda 80 nm boyutundaki SiC partikül içeren Ni-W kaplama banyosunda 60 °C banyo sıcaklığında elektrolitik kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Banyodaki SiC konsantrasyonun, karıştırma hızının ve akım yoğunluğunun kompozit kaplamadaki SiC miktarını nasıl etkilediğini araştırmıştır. Banyodaki SiC konsantrasyonu artışının kompozit kaplama içindeki SiC miktarının da arttığını belirtmiştir. Akım yoğunluğunun belli bir değere kadar (12 A/dm²) artması ile kompozit kaplamadaki SiC miktarının arttığı, daha yüksek akım yoğunluklarında azaldığını belirlemiştir. Karıştırma hızının da belli bir değere kadar artması ile kompozit kaplamadaki

SiC yüzdesinin arttığı, maksimum bir değerden (180 rpm) sonra kaplamadaki SiC yüzdesinin azalmaya başladığını saptamıştır [10].

(Praveen ve Venkatesha [11]), sülfatlı asidik çinko kaplama banyosuna 100-200 nm boyutunda TiO_2 partikülleri ile kaplanan numunelerin korozyon davranışını, elektrokimyasal polarizasyon, ağırlık kaybı ve tuz püskürtme testi ile incelemiş, kompozit kaplamanın aşınma direnci ve mikrosertliğini ölçmüştür. Tuz püskürtme testi sonucunda saf çinko kaplamanın 20 saat sonra beyaz pas gördüğü, Zn- TiO_2 kompozit kaplamanın ise 40 saat sonra beyaz pas gördüğü sonucuna ulaşılmıştır. Mikrosertlik ölçümünde ise Zn- TiO_2 kompozit kaplamanın saf çinko kaplamaya oranla daha sert olduğu ortaya konmuştur [11].

(Tolumoye ve Wilcox [12]), sülfatlı asidik çinko kaplama banyosuna yüzey aktif malzeme olan dimetildodisiklamin ile 2 μm ve 20 nm boyutunda SiO_2 partikülleri ilavesiyle numuneleri kaplanmış ve dimetildodisiklamin'in kaplama banyosuna ilavesi, partikül boyutu, akım yoğunluğu, karıştırma ve kaplama süresinin kaplamaya giren SiO_2 partiküllerine etkilerini incelemiştir. 2 μm boyutundaki SiO_2 partiküllerin kaplamadaki ağırlıkça yüzde oranının, 20 nm boyutundaki SiO_2 partiküllerinin oranından daha fazla olduğu sonucunu saptamıştır. Dimetildodisiklamin yüzey aktif malzemenin ilavesinin 2 μm boyutundaki SiO_2 partiküllerin kaplamadaki ağırlıkça yüzde oranını artırdığı, 20 nm boyutundaki SiO_2 partiküllerin kaplamadaki oranını ise önemsiz oranda azalttığı sonucuna varmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça kaplamadaki SiO_2 oranının arttığını, akım yoğunluğunun maksimum 15 A/dm^2 değerine ulaştıktan sonra kaplamadaki SiO_2 oranının azalmaya başladığını saptamıştır. Karıştırma hızının da maksimum bir değere kadar artması sonucu kaplamadaki SiO_2 oranını arttığını gözlemlemiştir [12].

1.2 Tezin Amacı

Yapılan literatür araştırmasında; elektrolitik nikel kaplama banyolarına SiC, TiO_2 vb. nano partikül ilavelerinin kaplamanın korozyon direncini önemli oranda artırdığı görülmüştür. Ancak, endüstride yaygın olarak kullanılan çinko kaplamaların SiC nanopartiküller ilavesiyle kaplama özelliklerinin değişmesi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Literatürdeki bu açıklığı giderebilmek için çalışmada, asitli çinko kaplama yöntemlerinden olan elektrolitik asitli çinko kaplama banyosuna 182 nm boyutunda SiC partiküller ilave edilerek, kaplamanın korozyon direncinin artırılması amaçlanmıştır. SiC, seramik malzeme olup yüksek aşınma dayanımı, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ısıl şok mukavemeti, uygun ısıl genleşme ve iletkenlik katsayısı gibi özellikleri ve maliyetinin ucuz olması nedeniyle SiC tercih edilmiştir.

Çalışmada optimum koşulların belirlenmesi (en iyi korozyon direncinin gözlemlendiği kaplama banyosunun belirlenmesi) için ön çalışmalar yapılmıştır.

Endüstride, kaplama yapılan yüzeyde metal birikiminin daha homojen olması ve dekoratif açıdan daha parlak ve düzgün bir yüzey elde etmek için kaplama banyosuna organik ve yüzey aktif malzemeler ilave edilmektedir.

Ön çalışmalar kısmında farklı miktarlarda Tamol ve EHS organikleri ile NP10 yüzey aktif malzeme ilaveli asitli çinko kaplama banyosunda kaplanmış numunelerin korozyon dirençlerindeki değişiklikler tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimleriyle gözlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, asitli çinko kaplama banyo çeşitlerinden olan amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü kaplama banyolarında kaplanan numunelerin korozyon dirençleri tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimleriyle karşılaştırılmıştır.

Çalışma ile elde edilen veriler değerlendirilerek, asitli çinko kaplama banyosuna SiC ilavesiyle kaplanmış numunelerin korozyon direncindeki değişiklikler ile akım, kaplama banyosuna ilave edilen SiC miktarı, sıcaklık, kaplama süresinin, kaplanmış numunelerin korozyon direncinde meydana getirdiği değişiklikler, tuz püskürtme testi sonrası makro yapı resimleriyle saptanmaya çalışılmış, kaplamaların yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle verilmiştir.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür araştırmasında; elektrolitik nikel kaplama banyolarına SiC, TiO₂ vb. nano partikül ilavelerinin kaplamanın korozyon direncini önemli oranda artırdığı görülmüştür.

Buradan hareketle elektrolitik çinko kaplama banyosuna SiC nano partikül ilavesinin kaplamanın korozyon direncini artıracağı düşünülmüştür.

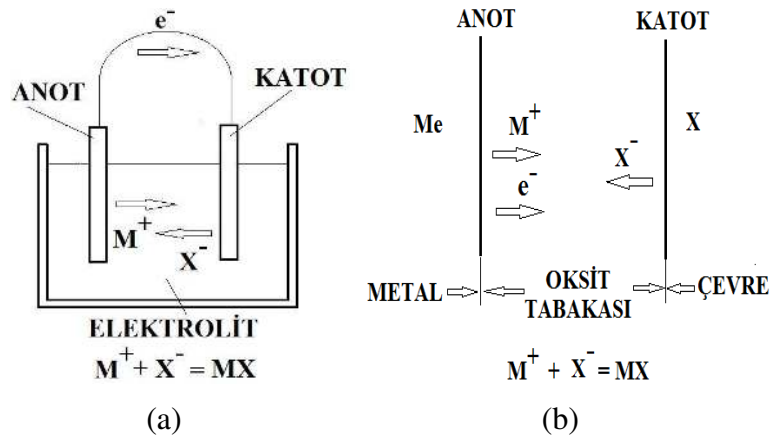
BÖLÜM 2

KOROZYON

Metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu hasar görmeleri olayına korozyon denilmektedir [13], [14].

Kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olmak üzere iki tür korozyon oluşum mekanizması vardır (Şekil 2.1). Kimyasal korozyon, metal ve alaşımlarının kuru ve gazdan oluşan bir ortamda oksitlenmeleridir. Elektrokimyasal korozyon, anodun, katodun, elektrolitin ve anotla katot arasında elektrik akımını iletecek şekilde bir elektron iletkeninin bulunduğu ortamda gerçekleşen korozyondur [14]. Elektrolit iyonik iletkenliğe sahiptir. Katot, elektrokimyasal anlamda daha soy olan metaldir. Burada gerçekleşen olay elektrik yükü ayrımı ile oluşan anyon (X^-) ve katyonların (M^+) reaksiyonudur ($M^+ + X^- = MX$). (MX) olayın sonucu yani korozyon ürünüdür [13].

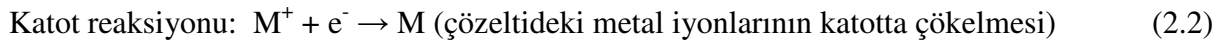
Şekil 2.1 (a)'da gösterilen elektrokimyasal korozyonda (anot + katot + elektrolit + anotla katot arasındaki elektrik iletkeninden oluşan sisteme korozyon hücresi veya galvanik hücre adı verilir [14].



Şekil 2.1 Korozyon olayının iki temel türü: (a) Elektrokimyasal korozyon, (b) Kimyasal korozyon [13]

Elektrokimyasal korozyonda anotta olan reaksiyonlara anodik reaksiyon, katotta olan kimyasal olaylara da katodik reaksiyon adı verilir.

Anot, korozyona uğrayan taraftır. Anodik reaksiyon sonucu metal atomları elektron kaybederek iyonlaşırlar ve oluşan pozitif yüklü metal iyonları çözeltiye geçip metal bünyesini terk ederler. Böylece metal kaybı oluşur. Katodik reaksiyonlarda ise anodik reaksiyonda üretilen elektronlar katot yüzeyine gelen katyonlarca harcanır yani iyon bünyesine alınır [13], [14].



2.1 Korozyon Türleri

Korozyonun, korozyona sebep olan ortam, korozyon mekanizması ve korozyona uğrayan metalin görünüşü açısından çeşitli türleri vardır. Bunlar;

Korozyona sebep olan ortam açısından: a) kuru korozyon, b) ıslak korozyon

Korozyon mekanizması açısından: a) kimyasal korozyon, b) elektrokimyasal korozyon

Korozyona uğrayan metalin görünüşü açısından: a) üniform korozyon, b) yerel korozyondur.

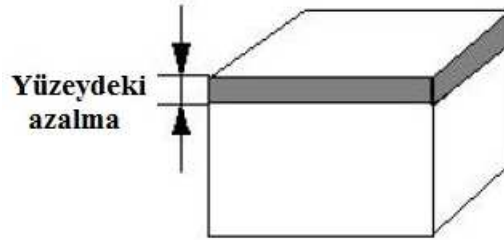
Burada üniform korozyon çoğu kez kimyasal korozyon olarak kabul edilir ise; yerel korozyon da elektrokimyasal olarak çeşitli türlere ayrılabilir. Prensipite, elektrokimyasal korozyon bazı durumlarda üniform görünümlü korozyon olarak da ortaya çıkabilir. Çizelge 2.1’de korozyon türleri verilmiştir [14].

Çizelge 2.1 Korozyon türleri [14]

Üniform Korozyon	Yerel Korozyon	
	Makroskobik	Mikroskobik
1. Kimyasal 2. (Elektrokimyasal)	1. Galvanik korozyon 2. Erozyon korozyonu 3. Kavitasyon korozyonu 4. Aralık korozyonu 5. Delik (pitting) korozyonu	1. Seçici korozyon 2. Taneler arası korozyon 3. Gerilmeli korozyon 4. Yorulmalı korozyon

2.1.1 Homojen Dağılımlı Korozyon

Metal yüzeyinde eşit kalınlıkta ve homojen dağılımlı olarak oluşur. En az korkulan korozyon türüdür [14]. Eşit dağılımın başlıca nedeni anodik ve katodik alanların devamlı yer değiştirmesidir [13].



Şekil 2.2 Homojen dağılımlı korozyon [15]

Bu korozyon tipinde analitik ağırlık azalması hesaplanarak (2.3) korozyon oranı nitelenmektedir [15].

$$M = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \quad (2.3)$$

Δm : $m_e - m_b$

M: analitik ağırlık azalması

m_e : esas ağırlık (ilk tartım)

s: birim alan

m_b : geri kalan ağırlık (son tartım)

t: zaman

Çeliklerin sıcak biçimlendirilmelerinde, ısıtılışlarında meydana gelen ve kat kat çeşitli demir oksitlerden oluşan tufal tabakası bunun bir örneğidir (kimyasal). Alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası da bu türdendir. Dış mekanlarda havanın nemiyle açık çelik yüzeylerinde oluşan paslanmalar da bu türdendir (elektrokimyasal). Paslanma durumlarında inhibitörler etkili çare getirmektedir [14]. Şekil 2.3'te homojen dağılımlı korozyona uğramış parça örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.3 Homojen dağılımlı korozyona uğramış parçalar [16]

2.1.2 Galvanik Korozyon

Farklı malzemelerden oluşan konstrüksiyonlar nemli ortamlarda galvanik korozyona uğrar. Elektrokimyasal potansiyel dizilerinde (galvanik seri) (Çizelge 2.2) potansiyeli daha negatif olan metal anodu oluşturur ve korozyona uğrar. Diğer taraftaki metal katodik olarak korunur. Korunma amacıyla korozyon hücresi elemanları olan anot, katot, elektrolit ve elektron iletkeni arasındaki bağlardan birinin koparılması gerekir. En kolayı, anot / katot arasında sıkı bir yalıtım yapılması olur. Her ihtimale karşı, anot tarafın daha kalın seçilmesi uygun olur [14]. Şekil 2.4'te galvanik korozyona uğramış parça örneği verilmiştir.

Çizelge 2.2 Metallerin elektrokimyasal aktivitelerine göre galvanik serileri [16]

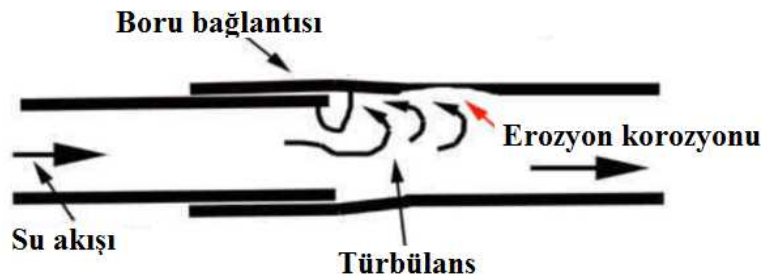
Malzeme	Reaksiyon		Standart Elektrot Potansiyeli (V)
Lityum	Li^+	$+ e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,03
Potasyum	K^+	$+ e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
Sodyum	Na^+	$+ e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Magnezyum	Mg^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
Alüminyum	Al^{+++}	$+ 3 e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Çinko	Zn^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Krom	Cr^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
Demir	Fe^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Kadmiyum	Cd^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Nikel	Ni^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23
Kalay	Sn^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Kurşun	Pb^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,12
Hidrojen	2H^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Bakır	Cu^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Civa	Hg^{++}	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,79
Gümüş	Ag^+	$+ e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Platin	Pt^{++}	$+ 3e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
Altın	Au^{+++}	$+ 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,45



Şekil 2.4 Galvanik korozyona uğramış parça [17]

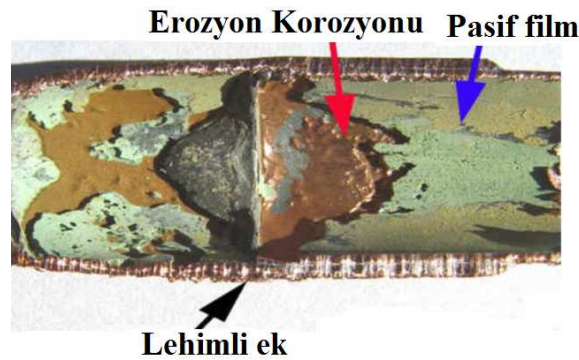
2.1.3 Erozyon Korozyonu

Korozif ortamın metal yüzey üzerindeki kazıyıcı (parça koparıcı) etkisiyle oluşan korozyon türüdür. Gemi uskurunu döndüren mili deniz suyuyla temas eden yatak içindeki tahribatı erozyonlu korozyonun sonucudur [13]. Korunmak için aşınmanın önlenmesi gerekir [14]. Şekil 2.5'te boru bağlantısında erozyon korozyonu mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Erozyon korozyonu mekanizması şematik gösterimi [18]

Şekil 2.6'da erozyon korozyonuna uğramış bakır boru verilmiştir.



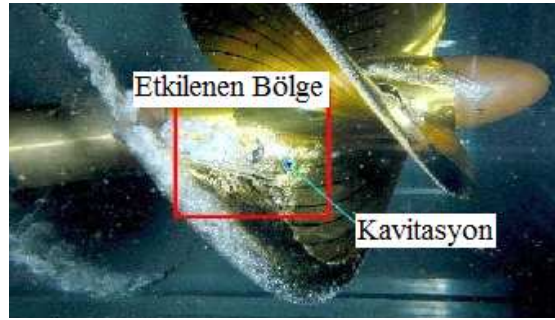
Şekil 2.6 Erozyon korozyonuna uğramış bakır boru [18]

2.1.4 Kavitasyon Korozyonu

Kavitasyon, sıvı akışkanların metal yüzeyinde oluşturdukları bir nevi mekanik hasardır. Sıvı akışkanlarda akış hızı arttıkça akışkanın basıncı da o oranda azalır. Dar geçitlerde, keskin köşelerde, sıvı içinde hızlı hareket eden elemanların yüzeylerinde (gemi uskuru, su türbini ve

santrifüj pompa kanadı gibi) akışkanın hızının aşırı artmasıyla, akışkan hızı kendi buhar basıncının da altına düşebilir.

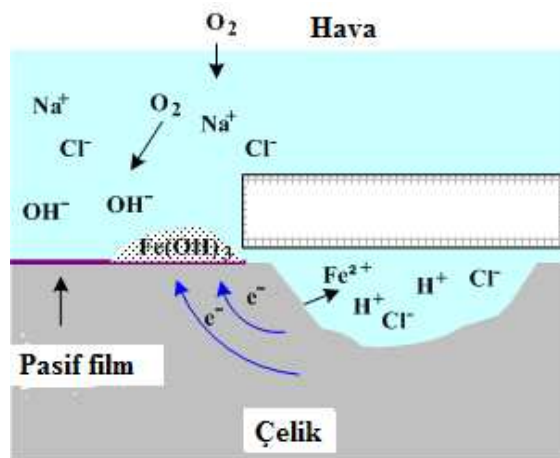
Bu durumda sıvı akışkanda buhar kabarcıkları ortaya çıkar ve bu kabarcıklar basıncın tekrar yükseldiği ilk bölgelerde yoğuşur. Sıvı içinde implozyon (içe doğru patlama, çökme) şeklindeki çökelmelerin yanında bazı kabarcıklar da metal yüzeyinde şiddetli bir şekilde implozyona uğrarlar. Bu çöküş metalden bir parçacığın koparılmasına kadar gider. Önlenmesi için kavitasyonun bastırılması, kavitasyona dayanıklı malzeme ve konstrüksiyonların seçilmesi gereklidir [14]. Şekil 2.7’de gemi uskurunda kavitasyon gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Gemi uskurunda kavitasyon [16]

2.1.5 Aralık Korozyonu

Korozyonu söz konusu metalin kıyısı bulunduğu aralıklarda olur. Nedeni ise, elektrolitin diğer kesimlere göre farklılıklar göstermesinde yatmaktadır. Aralıkta elektrolitin sirkülasyonu engellenmiştir. Çözeltide bulunan metal iyonları, hidroksil (OH^-) iyonları, hidrojen iyonları, çözülmüş oksijen konsantrasyonları diğer bölgelerden zamanla farklılaşır. Aralığın bazı kesimleri metalden iyon alırken diğer kesimleri metalden elektron alan katyonlarla doludur. Şekil 2.8’de aralık korozyonu mekanizması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.8 Aralık korozyonu [19]

Halojen iyonları, paslanmaz çeliklerde ve alüminyumda pitting oluşumuna neden olur. Pasif tabakayı delici iyonlardan koruma ve paslanmaz çeliklerde anodik koruma, önlemlerden bazıları sayılır [14]. Şekil 2.11’de delik korozyonuna uğramış boru görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.11 Delik (Pitting) korozyonuna uğramış boru [19]

2.1.7 Seçici Korozyon

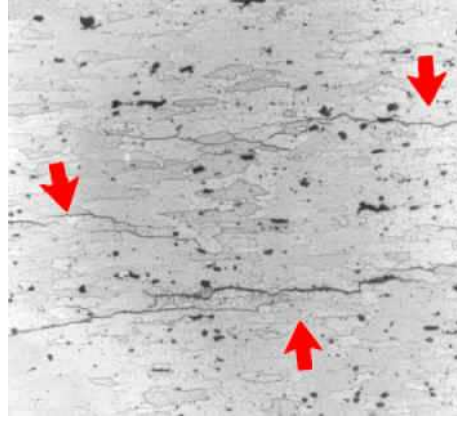
Belirli alaşım elemanları veya fazlar üzerinde yoğunlaşan korozif etkiler için kullanılan deyimdir [13]. Örnek olarak bakırın çinko ile yaptığı alaşımlarda ($Zn > \%20$ olan prinçlerde) görülen çinko kaybı; altın-gümüş alaşımlarında nitrik asitli ortamda gümüş iyonlarının (Ag^+) çözeltiye geçmesi ve altının etkilenmemesi; dökme demirlerde demir iyonlarının çözeltiye geçerek malzeme kaybına neden oluşu ve grafitin geri kalışı (grafitleşme) gösterilebilir [14]. Şekil 2.12’de prinçte seçici korozyonun mikrografik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.12 Prinçte seçici korozyonun mikrografik görünümü [21]

2.1.8 Taneler Arası Korozyon

Paslanmaz krom ve krom-nikel çelikleri ile alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Krom ve krom-nikel çeliklerinde krom karbür ($Cr_{23}C_6$) çökmesi ile tane sınırları önemli ölçüde krom kaybeder ve krom zenginliğini koruyan tane içlerine göre anodik tutuma geçerek hızla çözünür [13]. Şekil 2.13’te 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçasının taneler arası korozyonu verilmiştir.



Şekil 2.13 7075-T6 alüminyum alaşımdan yapılmış uçak parçasının taneler arası korozyonu [22]

2.1.9 Gerilmeli Korozyon

Metalde bulunan dış ve iç çeki gerilmeleri, herhangi bir şekilde ortaya çıkan çatlak başlangıcını korozif ortamda hızla daha büyük çatlak oluşumuna, yani çatlağın ilerlemesine götürür ve sonuna malzeme kırılır. Çeki gerilmeleri altında ve korozyon takviyesiyle gerçekleşen bu tür kırılmaların çatlağı genelde tane sınırlarını takip etmez. Taneleri bölerek ilerler. En uygun kayma düzlemleri çatlak ilerlemesine yol gösterir. Asitli elektrolitlerde bulunan hidrojen iyonları (H^+) da çatlak ilerlemesinde büyük rol oynarlar [14]. Şekil 2.14'te gerilmeli korozyona uğramış bir uçak parçasının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.14 Gerilmeli korozyon [23]

2.1.10 Yorulmalı Korozyon

Dinamik yükler altında çatlak başlangıcının mikro bölgelerde, yani kayma düzlemlerinin yüzeye ulaştığı yerlerde oluşması nispeten daha kolay olur. Kayma düzlemi uçlarında sürekli olarak taze metalik yüzeylerin ortaya çıkması, sürekli olarak pasif tabakaların kırılıp taze yüzeyleri elektrolite teslim etmeleri yorulma korozyonu kavramını yerleştirmiştir. Gerilmeli korozyon türlerinin hepsinde taneler arası ilerleyen çatlaktan daha çok tane içinden de geçen çatlaklar tipik sayılır. Ani kırılmalar söz konusudur [14].

2.1.11 Kazımalı Korozyon (Fretaj)

Yeterli yük altında birbiri üzerinde ileri geri hareket eden metal yüzeylerde görülen bir olaydır. Sürtünme sonucu kazınan parçalar metal yüzeyler arasına sızan hava ile çabucak oksitlenirler. Kazımalı korozyon, metal yüzeyleri birbiri üzerine bastıran yükün kaldırılması veya azaltılması ile büyük çapta önlenabilir [13].

2.1.12 Biyokorozyon

Yer altında veya havalandırılmayan diğer bazı ortamlar içinde yaşayan ve üreyen bakterilerin faaliyeti ile desteklenen korozyon olayıdır. Bunlardan bazıları, inorganik sülfatları sülfürlere indirgeyerek metalin hidroksit ve metal sülfür olarak oksitlenmesine yol açarlar [13].

2.2 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyonun önlenmesi ancak korozyon hücresi elemanlarından (anot, katot, elektrolit, elektron iletkeni) en az birinin devreden çıkarılmasıyla olur [14]. Bunun için alınacak önlemlerden bazıları; uygun malzeme seçimi, uygun tasarım, yüzey kaplamaları, boyama, katodik koruma, anodik koruma, inhibitör uygulamalarıdır.

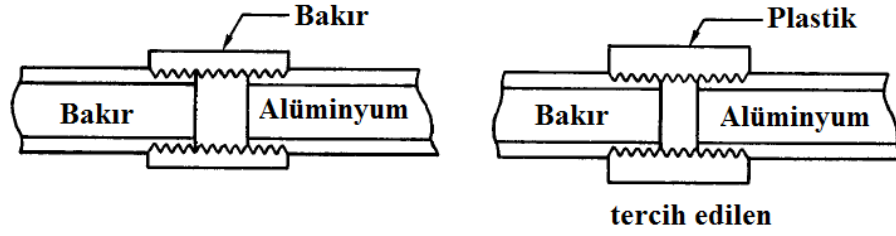
2.2.1 Uygun Malzeme Seçimi

Malzemenin çalıştığı ortama dayanıklı olması, malzemenin kendinin ve de ortamın zarar görmemesi bakımından ilk akla gelen önlemdir. Birbirleriyle temas halindeki metallerin, galvanik dizide (elektrokimyasal potansiyel dizi) birbirlerinden çok uzak olmaması gerekir. Bu durumun zorunlu olduğu yerde iki metalin birbiriyle elektrik kontağı olmayacak hassasiyette yalıtılması gerekir [14].

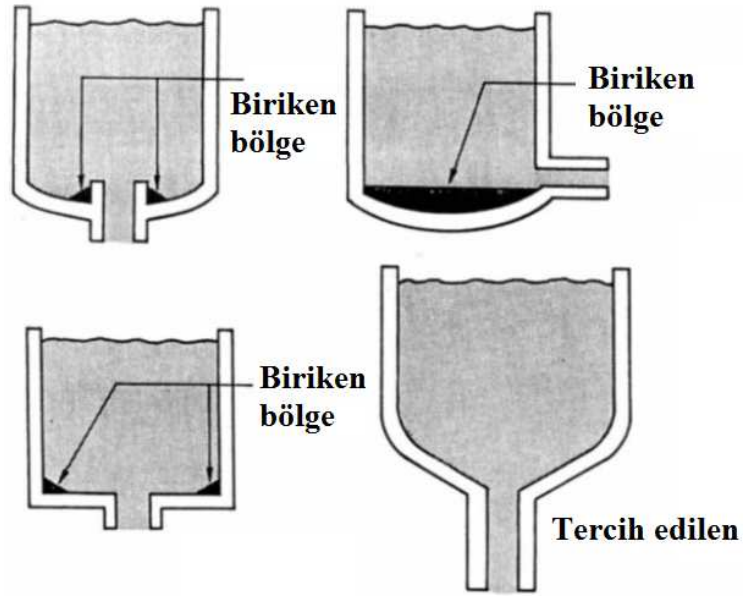
2.2.2 Uygun Tasarım

Korozyondan korunmanın en ucuz yolu, imal edilecek ekipman daha tasarım halindeyken, korozyonu önleyici tedbirlerin kağıt üzerinde yapılan gerekli değişikliklerle alınmasıyla olmalıdır. Mümkün olduğunca tek tip metalin kullanılması fiziksel (ısıl genleşme, elastisite modülü gibi) ve kimyasal (galvanik pil oluşumu gibi) problemleri azaltır. Konstrüktif olarak aralıkların yok edilmesi, kavitasyonu ve diğer aşınmaları önleyici uygulamalar, gerilmeli korozyon nedeni olabilecek çekme gerilmeleri ve asitli ortam yönünden alınabilecek önlemler tasarım aşamasında etkili olarak gerçekleştirilebilir. Önlenemeyen korozyonun daha tasarımdayken malzeme kalınlığına verilecek bir korozyon payı gibi ilaveyle düşünülmesi

yine bu aşamada yapılır. Katodik veya anodik koruma gerektiren durumlarda gerekli bağlantı yerleri bu aşamada ön görülmelidir [14]. Şekil 2.15 ve Şekil 2.16’da korozyon açısından tasarım örnekleri verilmiştir.

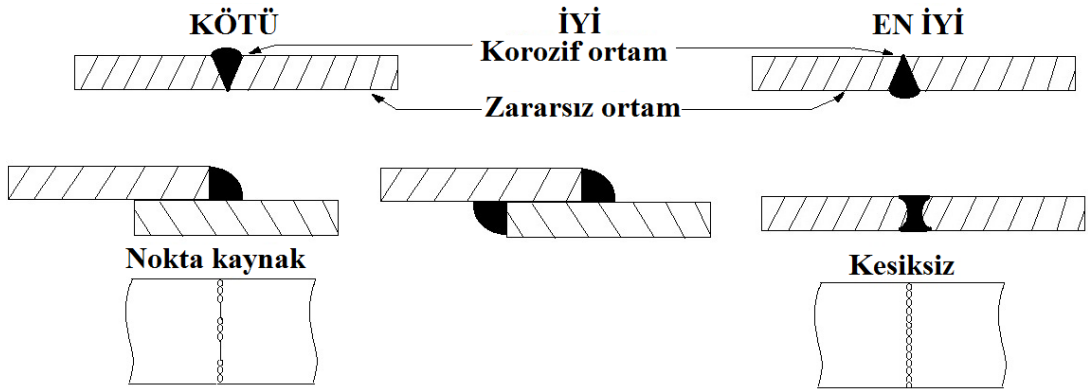


Şekil 2.15 Galvanik korozyonu önlemede bakır ve alüminyum gibi birbirine yakın olmayan metallerin izole edilmesi [24]

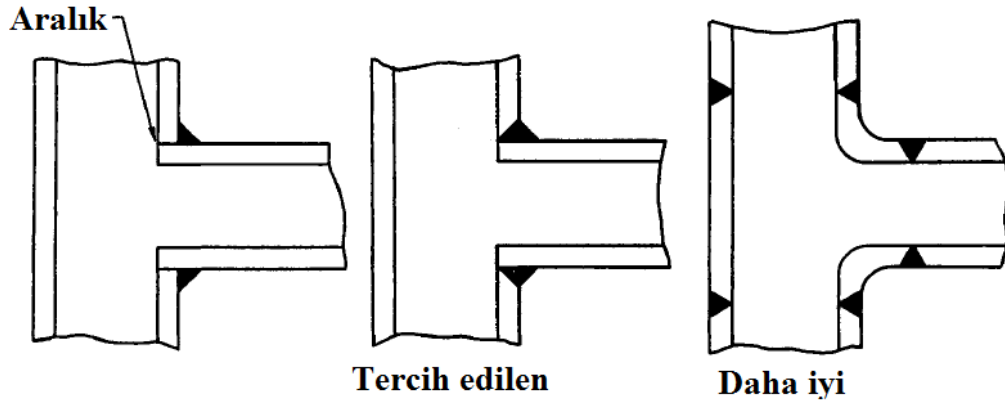


Şekil 2.16 Tank drenaj tasarımları [24]

Şekil 2.17 ve Şekil 2.18’de korozyon açısından kaynak tasarım örnekleri verilmiştir.

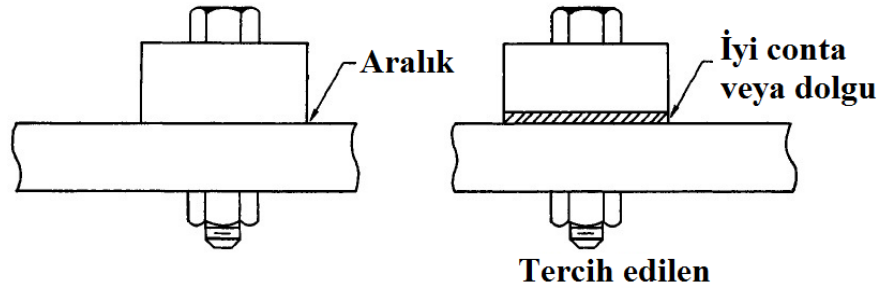


Şekil 2.17 Korozyon açısından kötü ve iyi yapılmış kaynaklar [25]



Şekil 2.18 Yetersiz kaynak nüfuziyetinden kaynaklanan aralıklardan kaçınmak için tasarımlar [24]

Şekil 2.19’da aralıklardan kaçınmak için conta veya dolgu uygulaması verilmiştir.



Şekil 2.19 Aralıklardan kaçınmak için conta veya dolgu uygulaması [24]

2.2.3 Yüzey Kaplamaları

Korozyonu önlemede çok başvurulan yollardan biri metal yüzeylerin kaplanmasıdır. Bu kaplamalar, metalik kaplamalar, inorganik kaplamalar ve organik kaplamalar şeklinde olmaktadır.

Metalik kaplamaların amacı korozyon hücresi elemanlarından anodu (daha soy metallerle kaplama) veya katodu (pasifleşebilen metallerle kaplama) devre dışı bırakmaya yöneliktir. Her iki metal türü de yaygın olarak kullanılır. Tenekelerde olduğu gibi çeliğin kalayla, bakırla, nikelle veya kurşunla kaplanması korozyonu doğrudan korozyona dayanıklı metallerle önlemeye yöneliktir. Korunacak metal katodu temsil eder ve çözeltiye geçmez. Buna karşılık çelik sacların veya profillerin çinkoyla, alüminyumla, kromla kaplanması metalin kendinden daha az soy olan ama pasifleşebilen bir metalle kaplanması anlamına gelir. Kaplamanın pasif tabakası tüm metali koruma görevini üstlenmiştir.

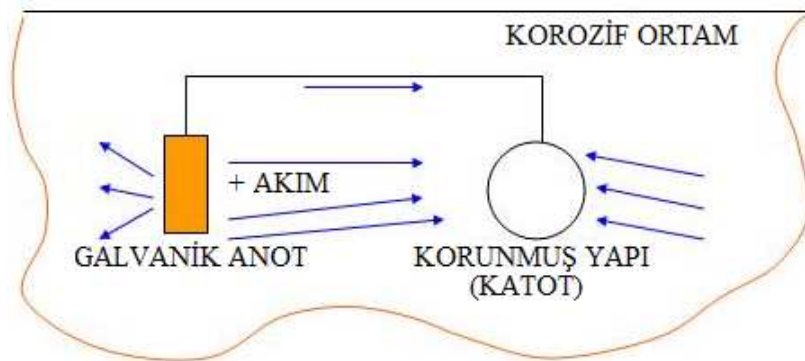
Metal yüzeylerinin emaye ve beton gibi inorganik kaplamalar ile plastik kaplamalar gibi organik kaplamalar ise korozyon hücresinde elektrolit ile elektronların irtibatını kesmeye yöneliktir. Yani elektrolit devre dışı bırakılmak istenmektedir [14].

2.2.4 Boyama

Metallerin prensipte organik kökenli olan boyalarla kaplanması dametalik olması zorunlu olan anot ile katodun elektrolitten soyutlanmasını hedefler. Bu yöntem de esasen organik kaplamalar sınıfında değerlendirilebilir [14].

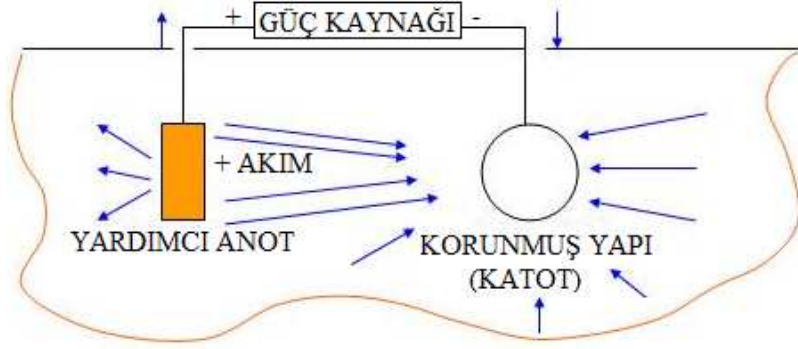
2.2.5 Katodik Koruma

Korozyon hücresinde anotta metal iyonlarının çözeltiye geçmesiyle fazladan serbest ve herhangi bir metal iyonunun yüküyle dengelenmemiş elektronlar ortaya çıkmaktadır. Bu elektronlar iletken temas üzerinden katoda taşınır ve orada oluşturdukları elektron fazlası ile katottaki çözeltiye geçme olayını engellerler. Bu anlatılan bir korozyon hücresinin çalışma mekanizmasıdır. Anotta açığa çıkan fazla elektronlar katoda taşınamaz ise zaten korozyon mekanizması çalışamaz duruma geçer. Katoda dışarıdan bir iletken kanalıyla gelen elektronlar baştan, yani katot henüz çözeltiye iyon kaybetmeden bir elektron fazlalığı yaratırlar ve bünyedeki metal atomları da valans elektronlarını bırakacak fiziksel bir imkan bulamazlar. Metali korozyona karşı koruyabilmek için, onun katot yapılması yeterli olur. Anot için de onun işlevini görecekt fakat korozyona uğraması göze alınan bir diğer metal ön görülmek zorundadır. Bu kontrollü olarak gözden çıkarılan metallere (Zn, Mg, Al, alaşımları) kurban anot adı verilir. Kurban anodun görevi, kendi iyonlarının çözeltiye geçmesiyle zenginleşen elektronlarını bir kablo üzerinden korunacak metale vermesi ve onun çözeltiye iyon vermemesini sağlamasıdır (Şekil 2.20). Kurban anot, korozyona uğrayacağından zamanla yenilenmesi gereklidir.



Şekil 2.20 Galvanik anot-kurban anotlu katodik koruma [26]

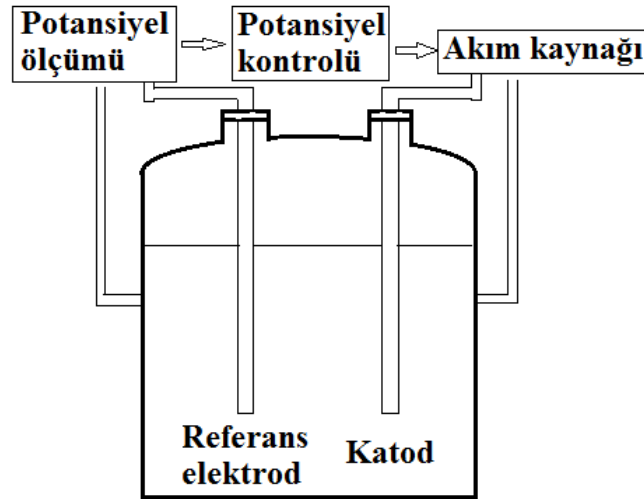
Diğer bir katodik koruma yöntemi ise, yukarıda bahsedilen kurban anottan katoda gelen elektronların bir doğru akım elektrik kaynağından temin edilmesi esasına dayanır. Bu durumda katot olarak devreye sokulan malzemeye dış akım kaynağı vasıtasıyla kontrollü olarak elektron verilir ve çözeltiye geçmemesi sağlanır (Şekil 2.21) [14].



Şekil 2.21 Dış akım kaynaklı katodik koruma [26]

2.2.6 Anodik Koruma

Anodik korumanın esası, oksitlenerek (yükseltgenme) korozyon ürünü oluşturan ve bu nedenle de pasifleşebilen metallerin (özellikle paslanmaz çelikler) pasifleşmesini garantiye almaktır. Pasifleşebilen metaller, her ortamda aynı özelliği taşımazlar. Kendilerinde oluşan korozyon potansiyeline göre aktif oldukları gerilimler ve pasif oldukları gerilim bölgeleri vardır. Bu gerilim bölgelerinin bazı kısımları delik korozyonunu teşvik edici etki yapar. Hatta yüksek sayılabilecek polarizasyonlarda (paslanmaz çeliklerde örneğin > 1.0 V) hızlı bir korozyon olayı başlar. Burada korunacak malzemenin en uygun anodik potansiyelde tutulması esası vardır. Böylece korunacak malzeme sürekli olarak pasif bölgede tutulur ve kendi kendini koruması sağlanır [14]. Şekil 2.22’de bir sülfürik asit tankının anodik korunması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.22 Bir sülfürik asit tankının anodik olarak korunması [25]

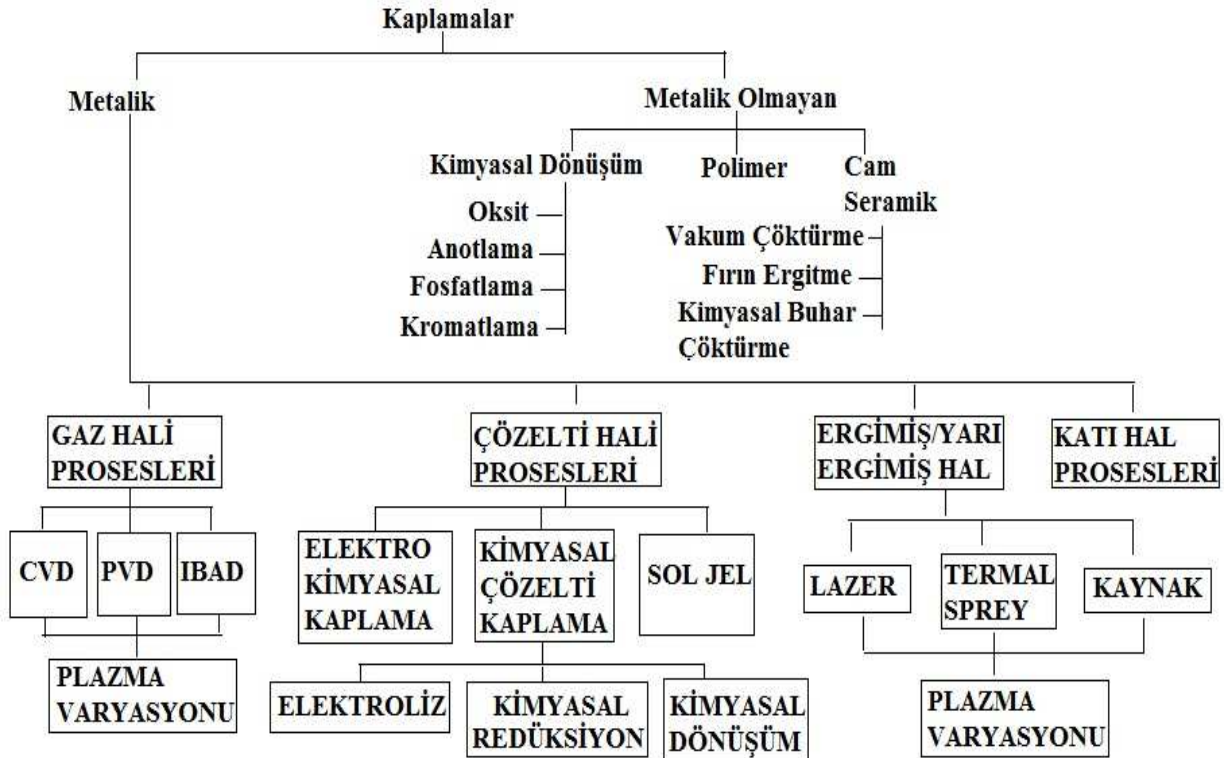
2.2.7 İnhibitör Uygulamaları

İnhibitör, elektrolite (ortam) karıştırılarak korozyonun önlenmesi veya azaltılmasını gerçekleştiren katı veya sıvı maddelerdir. Organik veya inorganik kökenli olabilirler. Ortamla

metal arasında molekül kalınlığında bir nevi yalıtkan tabaka oluştururlar ve anotta iyon değişimini, katotta elektron değişimini engellerler [14].

KAPLAMA TEKNİKLERİ

Bir malzeme yüzeyine başka bir malzemenin katılması ya da çöktürülmesi ile uygulanmakta olan yüzey kaplamaları, temel olarak malzemeyi kullanıldığı ortam etkilerinden korumak ve görünümünü iyileştirmek amacıyla uygulanır. Bu amaçla, Şekil 3.1’de sınıflandırılmış çok sayıda kaplama yöntemi geliştirilmiştir.



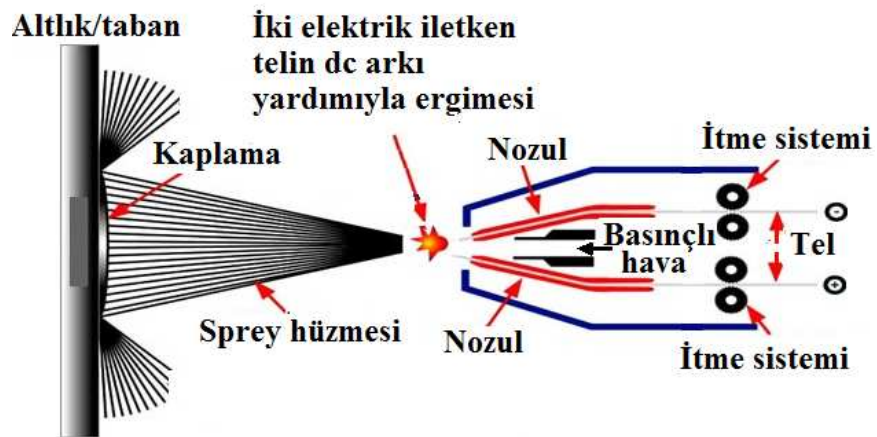
Şekil 3.1 Yüzey kaplama teknolojilerinin sınıflandırılması [4]

Gaz hali proseslerinden en önemlileri; fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon ışın destekli biriktirme (IBAD) ve bunların plazma varyasyonlarıdır. Çözelti hali prosesleri ise kimyasal çözelti biriktirme, elektrokimyasal biriktirme ve sol jel prosesidir. Ergimiş veya yarı ergimiş hal prosesleri; lazer, termal sprej ve kaynak prosesleri ile bunların plazma varyasyonlarıdır. Katı hal prosesleri ise diğer proseslere göre daha kalın kaplamaların gerçekleştirildiği difüzyon esaslı uygulamalardır.

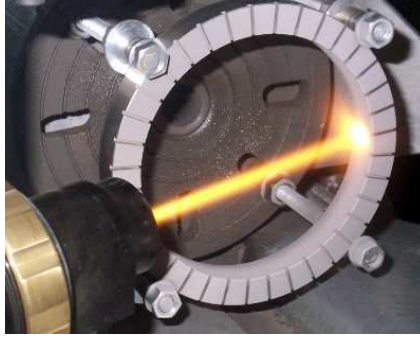
3.1 Termal Sprej Kaplama

Termal sprej kaplama teknolojisi; mevcut kaplama teknolojileri arasında en yaygın endüstriyel kullanım alanı bulmuş ve çok sayıda farklı yöntemin oluşturduğu bir kaplama teknolojisi ailesinin genel adıdır. Termal sprej kaplama teknolojisinde ana düşünce, metal ve alaşım yüzeylerinde ince ve koruyucu değeri yüksek aşınmaya dayanıklı bir kaplama tabakası meydana getirmektir. Böylece kaplanmış malzeme aynı anda metallerin tokluk ve şekillendirilebilme ile seramiklerin aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi üstün özelliklerine bir arada sahip olmaktadır.

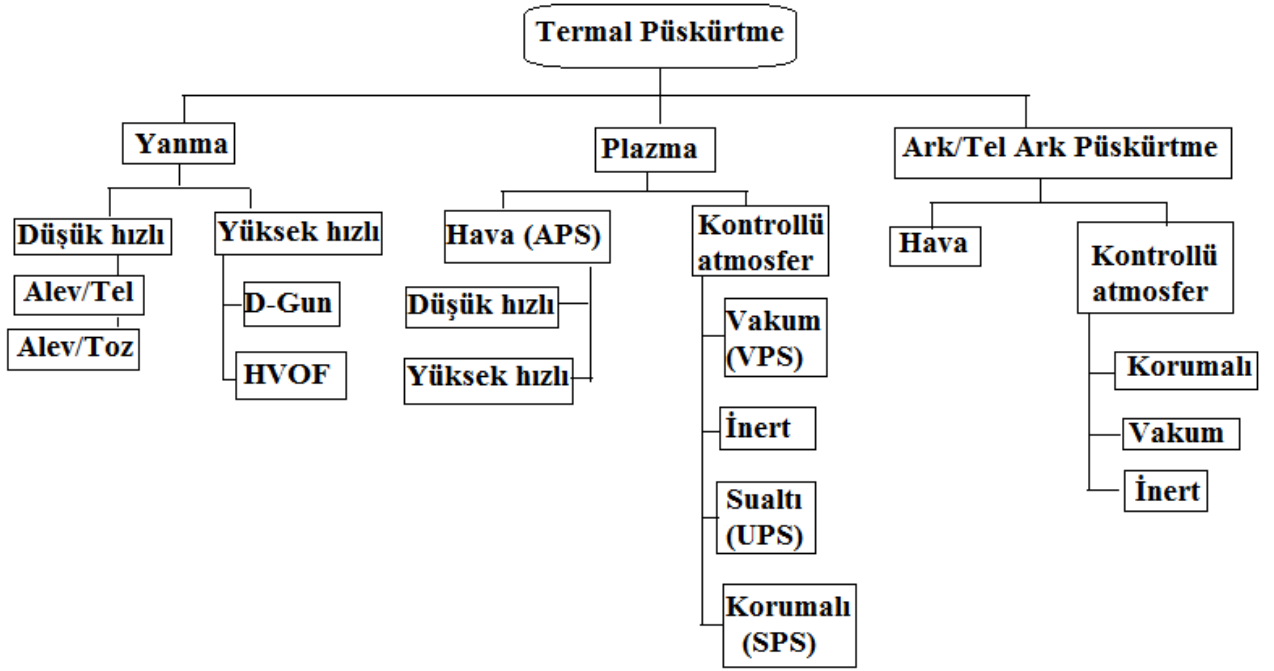
Kaplama işlemi Şekil 3.2’de gösterildiği gibi; tel ya da çoğunlukla toz şeklindeki kaplama malzemesinin bir yüksek sıcaklık alevinde ergitilip aynı anda önceden hazırlanmış metal yüzeylere çok hızlı bir şekilde püskürtülmesinden ibarettir. Kaplama malzemesini ergetmek için kullanılan termal enerji, elektrik yada alev ısıtmasıyla sağlanmaktadır. Elektrikli ısıtmada ark ve plazma proseslerinden yararlanılırken; alevle ısıtmada ise yanıcı gazlar kullanılır. Şekil 3.3’de termal sprej kaplama yöntemi verilmiştir. Şekil 3.4’te termal sprej yönteminin sınıflandırılması verilmiştir [4].



Şekil 3.2 Termal sprej proseslerinden elektrik ark sprej kaplamanın şematik gösterimi [27]



Şekil 3.3 Termal sprej kaplama [28]

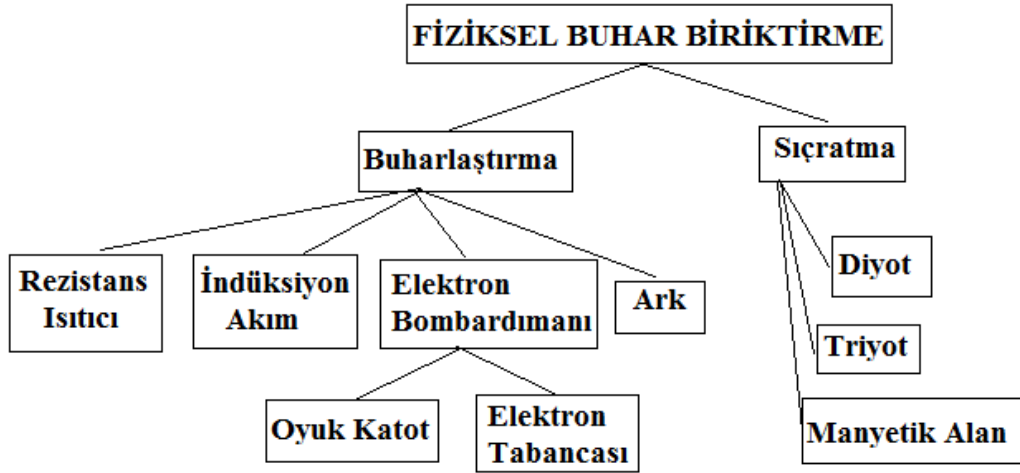


Şekil 3.4 Termal sprej yöntemlerinin sınıflandırılması [4]

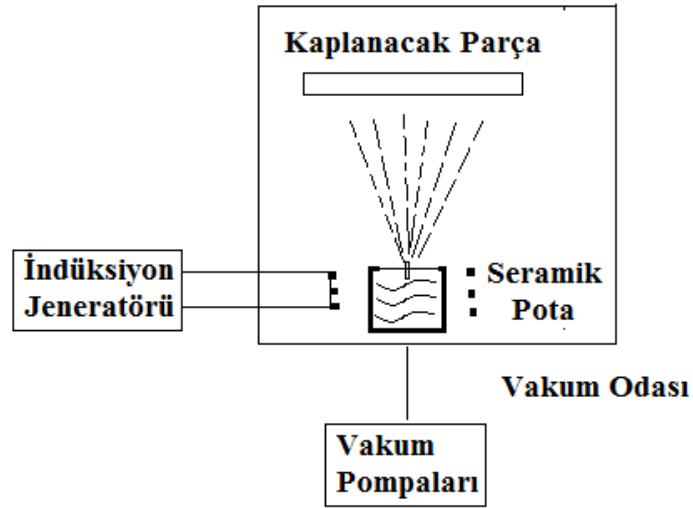
3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)

Buhar fazında kaplama yapımında en önemli teknolojilerden biri olan fiziksel buhar biriktirme yöntemi (Şekil 3.5); metal ve alaşımlar, elektrik açıdan iletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin ticari olarak kaplanmasında kullanılmaktadır. Vakum altında bulundurulmuş malzemelerin buharlaştırılarak veya atomların yüzeyden sıçratılarak kopartılması ile kaplanacak taban malzeme yüzeyine biriktirilmesi esasına dayanmaktadır.

Şekil 3.6’da buharlaştırmanın indüksiyon akımı ile yapıldığı fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir [4].



Şekil 3.5 Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin sınıflandırılması [4]



Şekil 3.6 Buharlaştırmanın indüksiyon akımı ile yapıldığı fiziksel buhar biriktirme yöntemi [4]

3.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

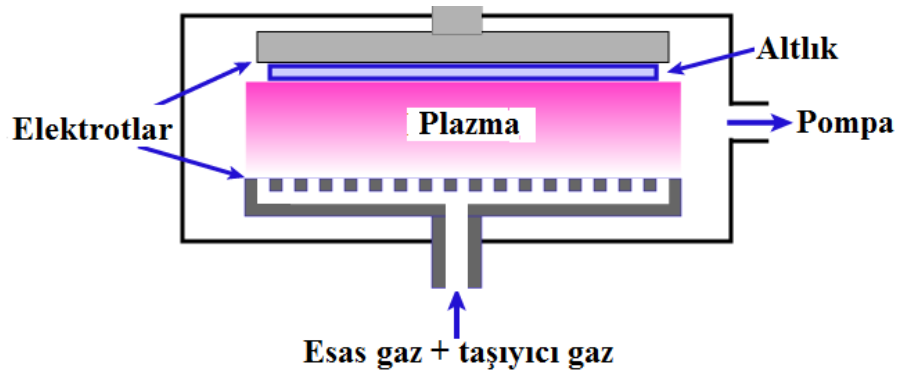
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, her metali olduğu kadar karbon ve silisyum gibi metalik olmayan elementler dahil kaplamada kullanılabildiği çok yönlü bir prosestir. Karbürler, nitritler, oksitler, intermetalik malzemeler ve birçok diğer bileşikler kaplanabilmektedir.

Bu teknoloji, yarı iletkenler ve diğer elektronik aletlerin üretim işleminde, takımların, yatakların ve diğer aşınmaya dirençli parçaların kaplanması, optik, korozyona dirençli ürünlerde, yekpare parçalar, çok küçük tozlar ve yüksek dayanımlı fiberler uygulamalarında çok önemli hale gelmiştir.

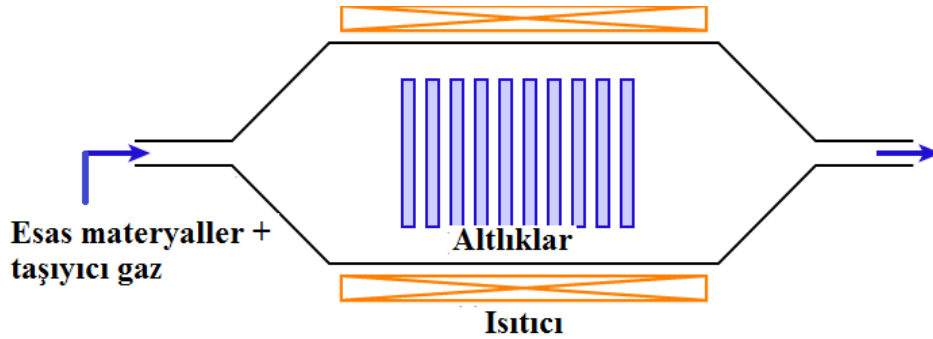
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, buhar veya gaz fazından kimyasal reaksiyon yoluyla bir katının ısıtılmış bir yüzeye kaplanması olarak tanımlanır. Şekil 3.7’de plazma CVD ve Şekil 3.8’de termal CVD yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.

Kimyasal buhar biriktirme prosesleri;

- Termal kimyasal buhar biriktirme,
- Plazma kimyasal buhar biriktirme,
- Lazer kimyasal buhar biriktirme,
- Kapalı reaktör kimyasal buhar biriktirme veya paket sementasyon,
- Kimyasal buhar süzme,
- Metal-organik kimyasal buhar biriktirme [29].



Şekil 3.7 Plazma kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [30]



Şekil 3.8 Termal kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [30]

3.4 Galvanizleme

Galvanizleme genel olarak şekillendirilmiş çelik veya dökme demir parçaların kaplanması uygulanan yöntemdir. Bu yöntemde kaplanacak parçalar tek tek ya da gruplar halinde çinko banyosuna daldırılmakta ve istenilen kaplama kalınlığına göre belli bir süre sonra banyodan çıkarılmaktadır. Elektrik direkleri, çiviler, civatalar, boru ve fittingler, otoyol kenar korkulukları, tel örgüler vb. genel galvanizleme uygulama alanlarıdır.

Galvanizleme işleminde kaplanacak parça şekillendirme işlemlerinden kalan yağ, gres gibi artıklar ya da boya kalıntıları içeriyorsa öne alkali ya da solvent ile temizleme işlemlerinden geçirilmektedir. Epoksi esaslı boya kalıntıları yakılarak, kaynak cürufu gibi kalıntılar ise

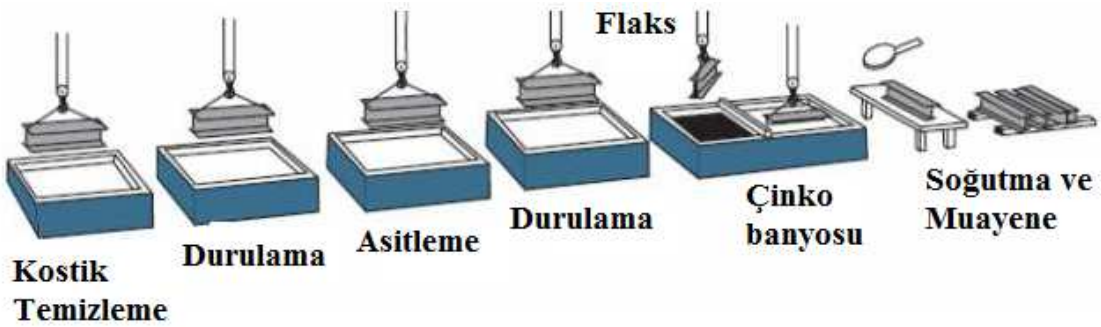
kumlama ya da zımparalama gibi yöntemlerle giderilmektedir. Parça yüzeyindeki tufal yada pas tabakaları sulandırılmış hidroklorik asit veya sülfürik asit kullanılarak giderilmektedir.

Çinko banyosuna daldırma öncesi yüzeyde kalabilecek oksit, sülfat ve klorür şeklindeki kalıntıları uzaklaştırmak ve daldırma işlemine kadar yüzeyin yeniden oksitlenmesini engellemek için parça son olarak flakslanmaktadır. Flaksın uygulanış şekline göre galvanizleme işlemi yaş ve kuru galvanizleme olarak ikiye ayrılmaktadır.

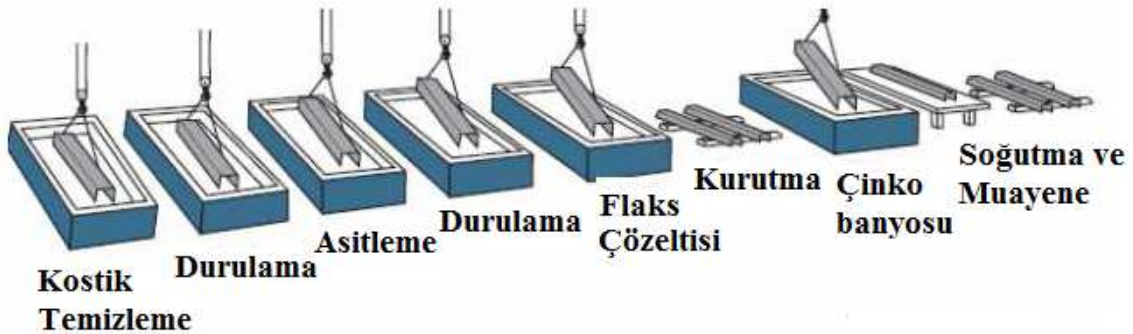
Yaş galvanizleme işleminde çinko amonyum klorürden oluşan bir flaks çinko banyosunun bariyerle ayrılmış başka bir bölümünde yüzeyde bulunmaktadır (Şekil 3.9). Asitlemeden geçirilerek durulanmış ıslak çelik parçaları bu flaks tabakasından geçirilerek çinko banyosuna daldırılmakta ve diğer taraftan çıkarılmaktadır.

Kuru galvanizlemede, çelik parçalar yağ giderme ve asitleme işlemlerinden geçirildikten sonra çinko amonyum klorürden oluşan bir flaks çözeltisine daldırılmaktadır (Şekil 3.10). Flakslanan parçalar kurutulmakta ve başka bir işlemden geçirilmeden çinko banyosuna daldırılmaktadır. Daldırma ve çıkarma öncesinde banyo yüzeyindeki kül sıyrılmaktadır.

Banyodan çıkan parçalar hava ya da suda soğutulmaktadır. Her iki yöntemde de banyodan çıkan parçalar kaplamanın homojen dağılması ve aşırı çinkonun uzaklaştırılması amacıyla titreşimden veya santrifüjden geçirilmektedir [31].



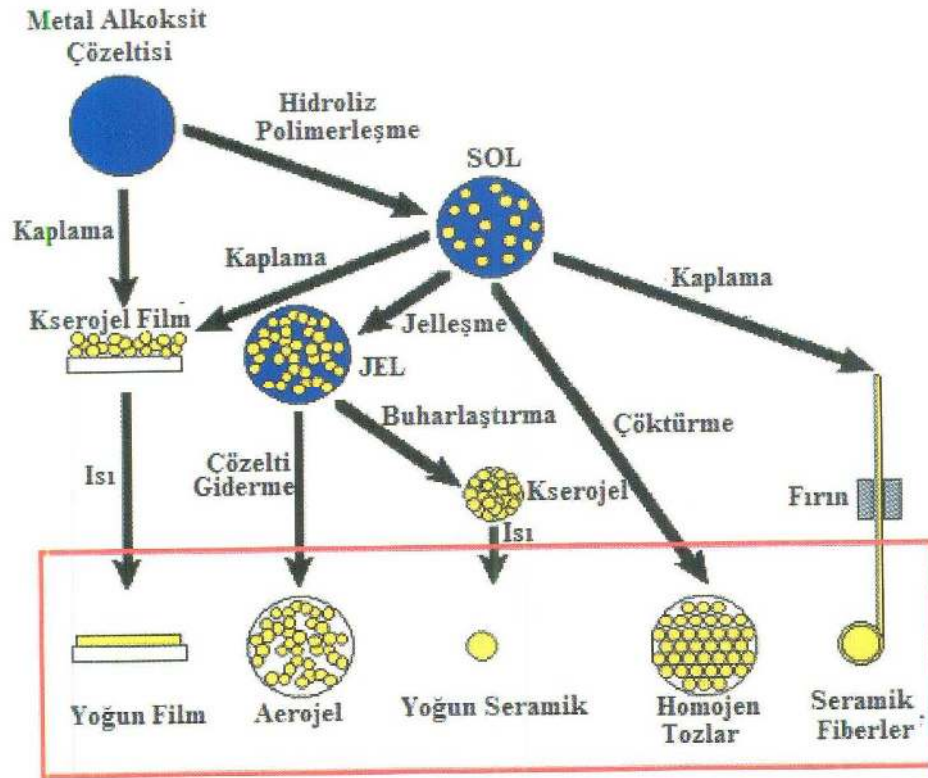
Şekil 3.9 Yaş galvanizlemenin şematik görünümü [4]



Şekil 3.10 Kuru galvanizlemenin şematik görünümü [4]

3.5 Sol – Jel Kaplama Yöntemi

Sol-jel prosesi, bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam veya kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Şekil 3.11’de sol-jel yönteminin başlıca kademeleri gösterilmiştir [4].



Şekil 3.11 Sol-jel yönteminin başlıca kademeleri [4]

3.6 Emaye Kaplama

Emaye kaplama, kaplanan yüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve uygulanan proses açısından diğer kaplama yöntemlerinden farklı özellikler gösterir. Emayenin mükemmel yapışması, dekoratif görünümü, fiziksel ve kimyasal açıdan dış etkilere dayanımı ve yüksek korozyon direnci sağlaması nedeniyle özellikle çeliğin emaye kaplanması alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Özellikle emaye kaplama, emaye tekniklerinin son yıllarda geliştirilmesi ile sadece dekoratif amaçlı eşyalar, endüstriyel kazan ve kaplar, mutfak eşyalarının kaplanması uygulanan yöntem olarak kalmamış ulaşım, nakliye ve iş merkezlerinin bina ve yapı dış yüzeyinde kullanılan çelik esaslı malzemelerin kaplanması yönünde de uygulama alanı bulmaya başlamıştır.

Emaye, kısaca, bazı inorganik malzeme karışımlarının ergitme ya da pişirilmesi sonucu elde edilen katı camsı yapıda olan maddedir. Emaye kaplama da bu malzemenin değerli taş, cam veya metal yüzeyine kaplanması işlemidir [4].

3.7 Termokimyasal Kaplama Yöntemleri

Termokimyasal işlemler veya termokimyasal difüzyon işlemleri kavramı, karbürleme, dekarbürizasyon, nitrürleme, borlama, vanadyumlama veya niobyumlama gibi farklı yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerin amacı, yabancı element atomlarının iş parçasına difüzyonuyla malzemenin yüzeyini değiştirmektir.

Bu yöntemlerden, karbürleme ve nitrürleme en tanınmış yöntemler iken, daha az yaygınlaşmış metal difüzyon yöntemleri (kromlama, vanadyumlama, niobyumlama ve krom vanadyumlama) vasıtasıyla malzemelerde karbür tabakaları, difüzyon zonları ve karışık kristal yapısına sahip yüzey tabakaları üretilebilir. Termokimyasal yöntemlerin kullanımı ile malzemelerin korozyon direnci veya aşınma direncini artırmak mümkündür.

Difüzyonal kaplama proseslerinde, metalik (Ti, V, Nb) veya metalik olmayan (C, N, B) kaplama malzemesi ile altlık malzemesi arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur. Taban malzemesi ile tabaka arasındaki bu elementel alışveriş sonucu altlık- kaplama arasında kuvvetli bağlar oluşur [4].

ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır. Günlük hayatımızda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Saatlerde gümüş kaplama, gözlüklerde altın, otomotiv ve uçak parçalarında çok çeşitli elektrolitik kaplama yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir.

Elektrolitik kaplama, elektrolit olarak bilinen ve metal iyonlarından oluşan bir çözelti içinde meydana gelir. Genellikle kaplama metalinden yapılan bir anot ve üzerine kaplama yapılacak bir metalden katot olmak üzere iki elektrot mevcuttur. Sisteme bir elektrik akımı uygulandığında, pozitif kutuptaki anottan çözünen metaller diğer kutuptaki katot üzerine çökelirler. Çeşitli varyasyonlarla her türlü metal bu temel sistem altında kaplanabilir. Kaplama kalınlığı Faraday kanunu ile hesaplanabilir. Kaplama kalınlığı, kaplama süresi ve akımı ile doğru orantılıdır. Alt malzeme tüm parçanın şekil ve mukavemetini, kaplama ise sertlik, kimyasal direnç ve yüzey parlaklığını tayin eder. Proses basit gözükmeyle birlikte dikkat edilmesi gereken birçok parametre vardır. Elektrik akımı, nadiren bir pil veya aküden veya alternatif akımı doğru akıma çeviren bir redresörden sağlanabilir.

Bir kaplama çözeltisinin kimyasının karmaşıklığı bazen kaplamadan istenen özelliklerle direkt ilişkili olabilmektedir. Örneğin basit bir bakır kaplama çözeltisi, bakır sülfat ve sülfürik asitten oluşmaktadır. Fakat elde edilen kaplama tabakası süngerimsi olup, görüntüsü de donuktur. Bununla birlikte çözeltiye 50 ppm klorür iyonu ilavesi, daha pürüzsüz bir kaplama elde edilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, çözeltiye bazı organik bileşiklerin ilavesi ile, makul özellikli daha parlak kaplamalar elde edilebilmektedir. Parlak ve pürüzsüz bir kaplama sağlamak için asıl metalin hazırlık aşamasından geçirilmesi ve daha sonra kaplama çözeltisinde kaplanması gerekmektedir [4].

4.1 Metal Kaplama Öncesi Metale Uygulanması Gereken İşlemler

Kaplamanın esas metale iyi yapışabilmesi için ana metalin (altlık malzeme) son derece temiz olması, yüzeyin herhangi bir film veya oksit tabakası içermemesi gerekmektedir. Temizleme işlemi birçok kademedен oluşur. Fakat bu tüm aşamalar doğru olarak uygulandığında, zayıf olan metalin mukavemetinden daha yüksek bir bağ mukavemeti elde edilebilmektedir.

Yüzey kaplama işlemlerinde en önemli aşamanın kaplama tabakasının uygulanmasından önce altlık malzemesinin hazırlanması olduğu, kirletici atıkların altlık ile kaplama tabakasının hem elektriksel hem de yapısal sürekliliğini bozan bir engel olduğu ifade edilmektedir. Kirlilikler, yüzeyle yaptıkları bağlanma türüne göre fiziksel olarak bağlanmış ve kimyasal olarak bağlanmış şeklinde sınıflandırılmaktadır. Fiziksel olarak bağlanmış olanların bağ enerjileri düşük olduğundan dolayı temizlenme enerjileri de düşüktür. Çizelge 4.1’de bazı kirlilikler ve bunların giderilmesinde kullanılan tipik yöntemler verilmiştir.

Çizelge 4.1 Sık karşılaşılan bazı kirliliklerin sınıflandırılması [4]

Fiziksel olarak bağlanmış kirlilikler	Temizleme Yöntemi
Kir, pas Metal tozu artıkları Parlatma/cilalama artıkları Kimyasal olarak absorblanmış sıvılar Yağ ve gresler	Tel fırça ile fırçalama, aşındırma, alevle temizleme. Toz püskürtme Solvent ile yağ giderme, alkali deterjan ile temizleme
Kimyasal olarak bağlanmış kirlilikler	Temizleme Yöntemi
Yüksek sıcaklık oksit kalıntıları Düşük sıcaklık mat filmler Korozyon ürünleri Bozuk kaplamalar Biyolojik oluşumlar	Asit veya alkali temizleme Biyolojik aktiviteyi engelleyiciler

Çizelge 4.1’de belirtilen işlemler ikinci aşama yüzey ön işlemleri ile çakışabilirler. Proses tasarımı mevcut kirliliği giderebilecek şekilde yapılmalıdır. Örneğin demir esaslı malzemelerin yüzeyindeki FeO, 500 °C’den hızla soğutulursa kararlı halde kalır ve bu asitle

kısa sürede temizlenir. Yoksa oluşan Fe_3O_4 , H_2SO_4 'de yavaş, HCl 'de daha hızlı çözünür. Paslanmaz çelikler gibi korozyon direnci yüksek metallerin oksitleri daha kuvvetli asitlere ya da alkaline temizlemeye ihtiyaç duyabilmektedir.

Bazen tufalden ayırt edilemeyen deniz yosunu ve sert su tortuları gibi oluşumlar için sırasıyla klor gibi sterilize edici oksidantlar ve sitrik veya asetik asit gibi organik asitler gerekebilir.

Ön işlem, malzemeyi kaplama banyosuna yerleştirmeden önce yapılan çeşitli işlemler olup, ilk ve son yüzey işlemi olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. İlk işlem ile gres, parlaticı ve çizme işleminde kullanılan bileşikler, yüzeyle bağlantısını kaybetmiş metal pulları, ağır pas ve yanmış yağ gibi ağır yüzey birikintileri uzaklaştırılmakta ve genellikle kaplama bölümünün bir parçası olup, çoğunlukla önce uygulanmaktadır.

Son işlem ise gres ve yağın en son izlerini uzaklaştırıp yüzeyi elektrolitik kaplamaya hazır hale getirir. Bu son safhadaki asit daldırmaların metalik pulları yahut ağır pası uzaklaştırması beklenemez. Bu safhada asitler sadece durulama sonrası kalan alkaline temizlemenin son izlerini nötralize ve yüzeyi elektrolitik kaplama için aktive edecektir. Aside daldırma metalik parça yüzeyinin kaplamaya hazır hale getirilmesi için seyreltik asit çözeltisine kısa süreli daldırılması işlemi olup, şayet bu işlem yüzeydeki aktif olmayan tabakayı tahrip ederse, aktivasyon (aktif etme) adını alır. Aktivasyondan sonra parça durulanır ve mümkün olduğunca çabuk kaplama çözeltisine gönderilir. Aktivasyon işlemi daldırma, katodik ve aktivasyon-kaplama işlemiyle gerçekleştirilmektedir. Cr kaplama durumu hariç, aktifleştirme-kaplama işlemlerinin birlikte kullanımı genellikle daha iyi yapışma sağlamaktadır.

Yağlı ve oksit bileşenlerin her ikisinin bir arada bulunduğu parçalarda, herhangi bir yüzey hazırlama bölümünde pas ve metal pullarının uzaklaştırılması teşebbüsünde bulunmadan önce yağlı malzemenin uzaklaştırılması daha iyidir. Yoksa oksitli pullar mekanik uygulamayla uzaklaştırılamayacaktır. Önce yağın uzaklaştırılması daha sonraki aşamanın düzgün bir yüzey temin etmesini sağlayacaktır [4].

4.1.1 Parça Yüzeyindeki Yağ Gibi Kirliliklerin Uzaklaştırılması

Bu kirlilikler aşağıdaki metotların bir ya da birkaçının uygulanmasıyla başarılabılır.

a) Islatmak Suretiyle Temizleme: Bu yöntemde yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini azaltarak metal ile leke arasındaki bağı gevşetir ve yağın yer değiştirmesini sağlar. Bu tür bir suya daldırma yöntemi, karıştırmanın da birlikte uygulanması, alkali ya da emülsiyon türü temizleyicilerin kullanımıyla yapılmakta olup, püskürtmeyle temizleme yöntemindeki

tedbirlerin alınması gerekebilir. Emülsiyonlaşma yağın türüne, yüzey aktiflerin seçimine, sıcaklığa, pH değerine ve banyonun hareketliliğine bağlıdır.

b) Püskürtmeyle Temizleme: $2-14 \text{ kg/cm}^2$ lik bir nozül basıncıyla alkali ya da emülsiyon tipi temizleyiciler kullanılarak gerçekleştirilen yöntemdir. Püskürtme yönteminin türü (spiral, konveyörü) süreyi etkiler. Bazı sürekli sistemlerde, püskürtülen temizleme çözeltisi ile birlikte dönen fırçalarda kullanılabilir. Sıvı püskürtme işlemi, yıkama, soğutma, nemlendirme, boya ve kaplama öncesi yüzeyi hazırlama ve yüzey alanını artırarak ısı transferini ya da kimyasal reaksiyonları artırma gibi amaçlarla yapılmaktadır. Malzemenin yeterince temizlenebilir olması için sıcaklık, alkalinite ve zamanın ayarlanması gereklidir.

c) Solvent Yağ Giderme: Yağ ve gres gibi kirliliklerin çözündürülmesinde uzun yıllardır organik solventler kullanılmakta olup, yüzeyde hapsolmuş kir, pas ve pislikler yüzeyden uzaklaştırılarak bir çamur veya emülsiyon haline getirilmektedir. Ozon tabakası üzerindeki ekolojik etkileri, yanıcı ve zehirleyici özelliklerinin olması, bu tür klorlanmış hidrokarbonların bir kısmının uluslararası Montreal protokolü ile yasaklanmasına neden olmuştur. Kullanılan solventler; alifatik solventler (aseton, eter vb), aromatik solventler (benzen, toluen vb) ve klorlu alifatikler (triklor etan vb) olmak üzere üç gruptur. Alifatikler az kokulu, tutuşabilir, az zehirleyici, düşük yoğunluklu ve ucuz olup, yüzey yağlarını orta dereceli çözme kabiliyetine sahiptirler. Aromatikler, çok kokulu, kolay tutuşabilir, çok zehirleyici, düşük yoğunluklu ve maliyeti orta olup, yüzey yağlarını çok iyi çözme kabiliyetine sahiptirler. Klorlu alifatikler (perklor etilen, metil kloroform, metilen klorür, karbon tetraklorür, triklorbenzen vb) orta kokulu, kolay tutuşmayan, çok zehirleyici, yüksek yoğunluklu ve maliyeti yüksek olup, yüzey yağlarını mükemmel çözme kabiliyetine sahiptirler. Klorlu alifatikler daha çok kullanılmaktadır. Genellikle triklor etilen ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$) ya da perklor etilen ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$) kullanılır. Basit yağ giderme işlemlerinde triklor etilen, eski boya ve oksitlerin yağlarının giderilmesinde metilen klorür (CH_2Cl_2) tercih edilmektedir. Buharla yağ giderme, çözme ve kondanse yıkamayı birlikte içermesi nedeni ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygun sağlık tedbirleri alınması gerekli olup, yangın tehlikesinden dolayı mineral alkollerin kullanımı tavsiye edilmez. Solvent yağ almayı genellikle çok mükemmel yıkama ya da tercihli olarak suda iyice ıslatmak suretiyle temizleme işlemi izler.

d) Elektrolitik Alkali Temizleme: Bu tür temizleme ağır pas, kaynak lekeleri, tornalama yağları, tampon malzemeleri, kalıp yağları gibi yağların sökülmesinde ilk temizleyici olarak kullanılmaması, alkali daldırma, emülsiyon temizleme, püskürtme, asit temizleme

işlemlerinden sonra ve kaplama öncesi son alkali temizleme olarak uygulanması önerilmektedir.

Metale ve diğer şartlara bağlı olarak anodik veya katodik olarak ve her iki prosesi birden içeren periyodik ters akım şeklinde gerçekleştirilebilir.

Anodik temizlemede malzeme anoda bağlanmakta olup, akım yönü elektrolitik kaplamanın zıt yönünde olduğundan beri ters elektrikli temizleme olarak bilinmektedir. Akım uygulandığında malzeme yüzeyinde oksijen gazı açığa çıkmakta olup ($4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$), yukarıya doğru yükselen gaz mekanik bir fırçalama etkisiyle yüzeydeki kirliliklerin yumuşaması ve gevşemesini sağlamaktadır.

Katodik elektrikli temizlemede malzeme redresörün negatif kutbuna bağlandığı için direkt elektrikli temizleme olarak bilinen uygulamada hidrojen ($4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2$) açığa çıkmaktadır. Anodik reaksiyonda açığa çıkan oksijenin iki katı hidrojen açığa çıktığı için daha fazla fırçalama ve temizleme etkisi beklenir. Fakat oluşan fazla miktar hidrojen kırılgenliği (hidrojen gevrekliği) oluşturması ve çözeltiden katodik yüzeye doğru sürüklenen kirliliklerin kaplama kalitesini olumsuz etkilemesi nedenleri ile sanayide kullanımı çok yaygın değildir.

Periyodik ters akım anodik ve katodik temizlemenin bir arada olduğu bu yöntem genellikle demir-çelik malzemelerin elektrikle temizleme işleminde kullanılmaktadır. Bu proses ile belirlenen temizleme zamanlarına göre malzeme dönüşümlü olarak anodik ve katodik olarak (10 s katodik-10 s anodik gibi) işlem görür. Sürekli oksidasyonu, yüzeyde dönüşebilecek oksitleri azaltmak ve daha fazla çözünebilir hale getirmek için temizleme çözeltisi içine çeşitli kimyasal bileşikler ilave edilir. Çizelge 4.2’de çelik için elektrikli alkali banyosunun koşulları, Çizelge 4.3’de ise çeşitli çelikler için önemli bir faktör olan akımı yoğunluğu dataları verilmiştir.

Çizelge 4.2 Elektrikli alkali banyosunun koşulları [4]

Alkalinite konsantrasyonu (g/lt NaOH)	Sıcaklık (°C)	Zaman (min)
50-100	60-90	1-5

Çizelge 4.3 Çeşitli çelikler için önemli bir faktör olan akım yoğunluğu [4]

	Düşük karbonlu çelik	Yüksek mukavemetli çelik	Paslanmaz çelik
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	5-10	3-5	5-8
Akım yönü (A: anodik , K: katodik)	A, K	A	K

e) Ultrasonik Temizleme: Temizleme etkisini artırmak için, insan kulağının işitemeyeceği yüksek frekansa sahip ses dalgalarının kullanıldığı bir yöntemdir. Temizleme çözeltisinin oluşturduğu yüksek frekanstaki vibrasyonların fiziksel, temizleme çözeltisindeki kimyasalların çözülebilir kirliliği çözünmeyenden ayırması suretiyle de kimyasal bir temizleme gerçekleşmektedir. Uygulama sırasında ultrasonik dalgalar çözelti içinde yüksek ve düşük basınçlı alanlar oluşturarak bir kavitasyon meydana gelir. Her kavitasyon parça yüzeyine çarpma suretiyle, sayısız mikro fırça etkisiyle kirliliği uzaklaştırır. Bu yöntem çok önemli küçük parçaların, kompleks yapıya sahip parçaların, birbiri içine sıkı sıkıya geçmiş parçaların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Temizleme malzemesinin seçimi ve malzemenin uygun dizimi (askılanması) önem arz etmektedir.

Çözeltinin kullanıldığı temizleme işlemini tam bir durulama işlemi takip etmelidir. Burada temizleme süresince ya da temizleme sonrası stoklama süresinde bir yanlışlık olduğunda, alkali bir temizleme filmi parçanın yüzeyinde kalabilir.

f) Parçaların Birlikte Temizlenmesi: Bu uygulama şu şekillerde yapılabilir:

1- Parçaların uygun tabla ya da sepetlerde püskürtme yoluyla temizlenmesi veya solvent yağ alma şeklinde yapılabilir.

2- Yalıtılmış bir varil silindir kullanarak yüksek iletkenlikte bir temizleyici içinde yapılan elektrolitik temizleme, yağ vb.nin daha komplike olarak uzaklaşmasını sağlayacaktır. Fakat ilk temizleme kısmında gerekli olmayabilir.

3- Parçalar uygun bir temizleyicide, akımsız şartlarda döndürülerek temizlenir [4].

4.1.2 Metal Artık ve Pulların (Tufal) Uzaklaştırılması

Bu tür birikintiler aşağıdaki metotlarla uzaklaştırılabilir.

a) Mekanik İşleme Temizleme: Bu kademe parçanın zımparalanması, fırçalanması, parlatılması, vibrasyonu, yuvarlandırılması, kumlama, bilya püskürtme, buhar ve alev vasıtası ile temizlenmesini içermektedir. İlk yüzey işlem safhasında, bu kademe daha çok ya ön işlem olarak yapılır ya da başka bir temizlemeye gerek kalmayabilir. Bu yolla yapılan temizleme işlemi, yeterli olmasa bile en azından alkalın ya da asitle temizleme işlemine duyulan ihtiyacı minimuma düşürebilmektedir. Yüzeydeki metalik birikintilerin hem fazla hem de yapışkan özellikte olması durumunda, yüksek karbonlu çeliklerin sıcak şekillendirilmesinde olduğu gibi, uygulama öncelikle asitle temizlemek sureti ile yüzeydeki metal birikintilerinin çoğunun uzaklaştırılması, akabinde asitle temizlemeden dolayı oluşan yüzey pürüzlülüğünü gidermek ve yüzeyi düzgünleştirmek için parlatma işleminin yapılması şeklinde gerçekleşmektedir.

Vibrasyonla çapak alma yöntemiyle yüzey pürüzlülüğünün giderilmesi, aşındırıcı taşlar vasıtasıyla yüzeylerin mekanik taşlanması şeklinde (trowalizasyon) ifade edilmektedir.

Ortama katılan işlem sıvısı ise ortamdaki taşların aşındırıcılığını ve parçanın yüzeyini darbelerden koruma görevini yüklenmektedir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar kum püskürtmenin özellikle eski kaplamaların kaldırılmasının gerekli olduğu ve pasın düzensiz olduğu durumlarda uygulanabilecek en etkin yöntem olduğunu göstermiştir. Köşeli tane kullanılması hayati önem taşımaktadır. Küresel taneler ise yorulma eğilimini azaltırlar. Sürekli ortam olarak hava veya su kullanılabilir. Pas ve hadde pullarının giderilerek çok yüksek seviyede bir temizlik elde edilmede, büyük boyuttaki parçaların hazırlanmasında vb. kullanılabilir.

Alevle temizleme, tufal tabakasının ısıtılması neticesinde hızla genişmesi ve pul pul dökülmesi esasına dayanmaktadır. Fakat çok etkili olmadığından günümüzde artık pek fazla kullanılmamaktadır.

Tel fırça vb yardımıyla yapılan mekanik temizleme işlemi, yüzeye zayıf tutunmuş pas ve boya ile hadde pullarının giderilmesinde kullanılabilir.

b) Alkalen Temizleme: Bu yöntemin amacı altlık malzemesine fiziksel olarak tutunmuş kirlilikler ile kimyasal bir reaksiyon oluşturmaktır. Alkali, temizleme banyosunda yüksek pH oluşturmakta olup, yağların sabunda çözünme hızlarını artırmaktadır.

Çelik yüzeylerde geçici korozyon koruması oluşturmakta, demir dışı metallere ise atak yapmaktadır. Bu nedenle demir esaslı malzemeler için kullanılmaktadır.

Banyo ıslatmayı kolaylaştıran yüzey aktif madde de içerir. Kompleks yapıcı katkı maddeleri sağladıkları avantajlara rağmen atıklara uygulanan işlemlere olumsuz etkileri olabilmekte, bu nedenle dikkatli kullanılmaları gerekmektedir. Alkalen temizleme, daldırma, püskürtme ve elektrolitik olmak üzere üç şekilde uygulanabilir. Yalnız püskürtmede, alkalen banyosunun kimyasal etkisi yanında, püsküren sıvının mekanik etkisi de bulunduğundan temizleme daha kısa sürede ve etkili olmakta, ancak püskürtme teçhizatı pahalı ve ilk yatırım maliyeti daha yüksek olduğundan büyük işletmelerde ekonomik olabilmektedir. Aşağıda verilen tipik banyo koşulları akım uygulayarak (elektrolitik) ya da ıslatmak (daldırmak) suretiyle kullanılabilir:

Sodyum hidroksit (NaOH) : 180 g/l

Sodyum siyanür (NaCN) : 120 g/l

Şelat yapıcı maddeler : 80 g/l

Sıcaklık: 40 °C

Alkalen temizleme asidin demir esaslı parçaların yüzeyinde oluşturacağı tahrip edici etkisini azaltmakla kalmayıp leke oluşumunu da engelleyecektir. Halbuki asitle temizlemede bu iki problemle karşılaşmak mümkün olmaktadır. Ağır metal pullarının uzaklaştırılması için, periyodik ters akım prensibinden (doğru akım kullanmak suretiyle, parçanın aralıklarla birkaç saniye sıra ile anot ve katot yapılması) istifade edilmesi mümkündür. 50 g/l NaOH, 40 g/l Na_2SiO_3 , 5 g/l $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, 4 g/l Na_2CO_3 ve 1 g/l yüzey aktif madde içeren alkali bir temizleme çözeltisi çelik malzemeler için önerilmekte olup, temizleme gücünün artırılması için karıştırma yapılması veya ultrasonik titreşimlerle fiziksel olarak tutunmuş kirliliklerin giderimi de tavsiye edilmektedir. Uygun yüzey aktif madde kullanmak suretiyle oda sıcaklığında da yeterli temizlemenin temin edilebilmesinin mümkün olduğu da ifade edilmektedir.

c) Asidik Temizleme: Elektrikli, püskürtme veya daldırma alkali temizleme sonrası yüzeyin sonraki işleme hazırlamak için uygulanır. Asit temizleme tufal ve lekelerin kimyasal olarak giderilmesi ve yüzeyde kalan alkaliyi nötralize etme işlemidir. Kullanılan bazı asit temizleme çözeltileri ve işlem şartları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

A-Düşük karbonlu çeliklerin asitle temizlenmesi: Pas veya metal pulları fazla ya da dirençli (yapışkan) değilse, (1) nolu çözelti, (2) ve (3) nolu çözeltiler ağır ve yapışkan metal kalıntıları, (4) ve (5) nolu çözeltiler kararmış, sırlı ya da yanmış petrol ya da yağ içeren yüzeyler için kullanılabilir.

Çizelge 4.4 Yüzey temizlemede kullanılan asit türleri ve konsantrasyonları [4]

No	Asit çözeltisi	Konsantrasyonu	İşlem Şartları
1	Hidroklorik asit (HCl)	% 20-85	Oda sıcaklığında
2	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	% 5-15	inhibitör şartlarında ve 50-80 °C'de
3	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	% 4-6	50-65 °C ve 3,2-6,5 A/dm ² 'de
4	Hidroklorik asit (HCl) Nitrik asit (HNO ₃)	% 20-85 % 1-5	Oda sıcaklığında
5	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) Potasyum nitrat(KNO ₃)	22,5 g/l 22,5 g/l	70 °C de

B-Yüksek karbonlu, sertleştirilmiş ve düşük alaşımlı çeliklerin asitle temizlenmesi: Yüksek karbonlu çelikler genellikle sıcak şekillendirildiği için yüzeylerinde fazla, düşük alaşımlı çelikler soğuk şekillendirildiğinden az miktarda metal kalıntısı oluşur. Bu çelikler hidrojen gevrekliğine karşı hassastır. Bundan dolayı da anodik temizleme hariç olmak kaydıyla herhangi bir asit temizleme işlemi mümkünse uygulanmamalı ya da minimum bir süre tutulmalıdır. Mekanik metotlar çoğunlukla asit temizleme ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır.

Düşük karbonlu çeliğin asitle temizlenmesi işleminde kullanılan (1), (2) ve (3) nolu çözeltiler, yüksek karbonlu çelikten metal kalıntılarının uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Kaynak ısı ya da kutu sertleştirme işlemine maruz kalmış parçalar için (4) ve (5) nolu çözeltiler gibi oksitleyici asitler de bazen kullanılırlar [4].

4.2 Elektrolitik Kaplamanın Kalitesine Etki Eden Faktörler

İyi bir elektrolitik kaplama için banyo terkibi, cinsi, elektrolitte kullanılan parlaticı, parlak taşıyıcı ve nemlendirici gibi kimyasalların ehemmiyeti yanında, hazırlanışı sırasında kullanılacak suyun sertliğinin de önemi vardır. Genel anlamda parlaticı ve katkıları, akım yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde toplanarak kaplama oluşumunu engelleme, esas metallerin en yüksek akım yoğunluğuna sahip alanlarda çökelmelerini geciktiren tabakalarda birikme işlevlerinden birini yerine getirirler. Her iki durumda da mikro yaklaşımla, parlaticılar kaplamanın düzgünlüğünü artırır. Bununla birlikte makro yaklaşımda bir kaplamanın muntazamlığı üzerindeki en büyük etki direkt olarak banyo kimyası ve parametreleri ile ilgilidir. Bu parametreler ve etkileri aşağıda kısaca açıklanmıştır [4].

4.2.1 Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu arttığında kristallerin oluşum hızı arttığından dolayı ince taneli kristaller oluşur. Daha da artarsa, katot yüzeyinde deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından, katotta bir fakirleşme meydana gelmekte olup, bunun sonucunda homojen olmayan, siyah ve süngerimsi bir kaplama oluşur. Katotta fazla hidrojen açığa çıkışı, akım yoğunluğunun artmış olduğunu gösterir [4].

4.2.2 Konsantrasyon ve Karıştırma

Düşük konsantrasyonda ince taneli, yüksek konsantrasyonda ise daha iri taneli kristaller oluşur. Katot bölgesindeki yerel fakirleşmeyi ortadan kaldırmak için elektrolitin veya katodun hareket ettirilmesi yararlıdır. Ayrıca hava ile de hareket verilebilirse de dipteki tortuların parça yüzeyine yapışması söz konusu olduğunda tavsiye edilmemektedir. Banyonun belirli aralıklarla filtre edilmesi de gereklidir [4].

4.2.3 Sıcaklık

Sıcaklığın iki zıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırarak küçük kristallerin, diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltarak iri kristallerin oluşumunu ve ayrıca hidrojen aşırı voltajını da azaltacağından hidrojen çıkışını kolaylaştıracaktır [4].

4.2.4 Dağıtma Gücü

Düzgün yüzeyli olmayan, şekillendirilmiş bir malzeme yüzeyinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe dağıtma (dağılma) veya kaplama gücü denir. Düzgün olmayan yüzeyli bir parçanın anoda yakın kısımları daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Dağıtma gücü olan çözeltilerde malzemenin anoda yakın kısımlarında daha fazla birikme olduğunda, iyon fakirleşmesi ve polarizasyon oluşur ve bir elektromotor kuvvet meydana gelir ki, bu nokta ile anot arasındaki direnç artar. Böylece anoda uzak noktalar daha fazla akım almaya başlar ve kaplama gücü artar. Çözeltinin iletkenliği fazla ise kaplama gücü artar. Sıcaklık artışı ile iletkenlik artmasına rağmen polarizasyonu daha da fazla artırmasıyla kaplama gücü azalır [4].

4.2.5 Asıl Metalin ve Elektrolitin Tabiatı

Boşluklu ve süngerimsi bir yapıdaki metal parçasının yüzeyine yapılacak kaplamanın da kalitesi doğal olarak bozuk olacaktır. Dolayısı ile parçanın daha önceki üretim aşamaları da kaplama kalitesini etkiler. Kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstündür. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüş kaplamalar, bu metallerin çifte tuzlarının eritilmesi ile oluşturulmuş elektrolitlerde yapılmaktadır. Kompleks tuzların elektrolizinde basit tuzlara göre katot polarizasyonu daha fazla olduğundan daha fazla potansiyel uygulanabildiğinden ince taneli ve daha iyi kalitede kristallerin oluşumu söz konusu olmaktadır. Banyoya ilave edilen parlaticı, parlak taşıyıcı ve iletkenlik katkı maddesi gibi maddelerin bazılarının az miktarı da çoğu da zararlı olmaktadır. Bunların çoğu kolloidal veya redüktördürler, çoğu da yüzey aktif maddelerdir. Bunlar kristal zerreciklerin etrafını sararak büyümelerini önleyerek ince taneli kristal oluşumunu teşvik ederler. Banyoya direkt katılan olduğu gibi çözündürülerek katılanlar da vardır. Ayrıca parlaklık temini için bazı kaplama yöntemlerinde metal iyonu ilavesi de yapılabilmektedir. Örneğin; kadmiyum kaplamada nikel, bakır, kobalt iyonu ilavesi gibi [4].

4.2.6 pH

Elektrolitler, asidik (nikel, asitli bakır ve çinko gibi) ya da alkali ve alkali siyanür formasyonunda (siyanürlü çinko, kadmiyum, altın ve gümüş gibi) hazırlanırlar. Kaplamanın gerekli pH değerinin altında veya üstünde yapılması kaplama kalitesini bozar.

Nikel kaplama işleminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, kullanılan sitrat çözeltisinin pH'ı 4-6 olduğu durumda, nikel sitrat kompleksi ($[\text{Ni}(\text{Cit})]^-$) şeklinde ve yeterli oranda serbest nikel iyonları içeren, rastgele yönlenmiş sert kristalin nikel birikintileri veren, yüksek katot akım verimine sahip bir banyo sağlanmaktadır. Diğer taraftan pH 3,5 ve altında olduğunda, banyoda sitrik asit ve asidik sitrat kompleksi $[\text{Ni}(\text{HCit})]$ mevcut olmakta ve akım verimi düşmekte ve birikintilerin sertliği azalmaktadır [4].

4.3 Kaplama Banyoları

Genellikle ince taneli yapışık ve kaplanacak cismin her yerinde aynı kalınlıkta olan kaplamalar elde edilmek istendiği için akım yoğunluğu, konsantrasyon, sıcaklık, katkı maddeleri bunu gerçekleyecek şekilde ayarlanır.

Kaplama banyolarında temel olarak,

- Metalik iyon veya radikal içeren tuz veya asit,
- Eğer tuz yeteri kadar iletkenlik sağlamıyorsa iletkenliği arttırmak için ilâve bir tuz,
- Anot korozyonunu arttırmağa yarayan bir madde,
- Birikintinin yapısını etkileyebilecek az miktarda katkı maddesi,
- Gerekiyorsa banyo pH'ını belli bir aralıkta tutmak için tampon bulunmalıdır.

Kaplama banyoları sülfat, siyanür, klorür, perklorat, fosfat banyoları ve değerli metallerin biriktiği çözeltiler olmak üzere çeşitli tiplere ayrılır [6]. Çizelge 4.5'de en çok kullanılan kaplama banyoları verilmiştir.

Çizelge 4.5 En çok kullanılan kaplama banyoları [6]

Metal	Banyo tipi	Anot	Katotta akım yoğunluğu A/dm^2	Sıcaklık $^{\circ}\text{C}$	Akım verimi %
Altın	Siyanür	Au	0,1-0,5	60-80	70-90
Bakır	Asit-sülfat	Cu	1-4	25-50	97-100
	Alkali siyanür	Cu	0,3-1,5	35-40	30-60

Çinko	Sülfat	Zn	1-3	20-30	99
	Sülfat (sıcak)	Zn	8-10	50-60	
	Klorür	Zn	4-10	20-40	
	Alkali siyanür	Zn	0,8-2	40-50	85-90
Demir	Klorür	Fe	10-18	90-100	90-98
	Çift sülfat	Fe	2-3	20-30	95-98
Gümüş	Siyanür	Ag	0,3-0,8	15-25	98-100
Kadmiyum	Alkali siyanür	Cd	1-5	20-30	
Kalay	Alkali stannit	Sn	1	50	
	Alkali stannat	Sn	0,5-1,5	60	70-95
Kobalt	Sülfat	Co	3-17	20-30	95-98
Krom	Kromik asit + sülfat	Pb	10-30	40-50	12-20
Kurşun	Fluoroborat	Pb	0,5-2	20-30	20-93
	Perklorat	Pb	2-3	20-30	95
Nikel	Sülfat	Ni	0,5-2	20-30	94-98
	Çift sülfat	Ni	0,3-0,6	20-30	38-91
	Sülfat klorür	Ni	1,5-5	50	94-98
Palladyum	Klorür	Pd	1		98-100
Platin	Fosfat	Pt	0,1	70	
Prinç	Siyanür	Cu-Zn	0,2-0,3	32-45	80

4.4 Elektrolitik Çinko Kaplama

Çelik katodik, çinko kaplamalar ise anodik davranmak sureti ile kendisini kurban ederek metali koruması nedeni ile yaygın olarak kullanılır. Çinko kaplamanın koruyucu özelliği, muntazam ve iyi yapışma sağlamasından, atmosferik korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençten, çeşitli atmosferik şartlarda oluşan $ZnSO_4$ dışındaki $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ ve $ZnCl_2$ yapısındaki korozyon ürünlerinin yüzeye sıkı yapışmasından kaynaklanmaktadır. Yapışma mukavemetinin iyileştirilmesi için en ehemmiyetli adımın kaplama öncesi optimum bir mekanik parlatma adımı olduğu tespit edilmiştir. Korozyona mukavemetin kaplama kalınlığının çok artmasıyla azaldığı tespit edildiğinden, kullanım yerine göre 5-50 μm , dış atmosfere maruz kalacak parçalar için ise minimum 12 μm olması gerekmektedir. Malzemenin kullanım amaçlarını kaplama sonrası engellememesi, esnek, ucuz ve kaplama metotlarının kolay ve problemsiz oluşu, malzemeye iyi bütünleşmesi gibi nedenlerle de çinko bir tercih nedeni olmuştur. Çinko metali ve tuzları zehirleyici, 40 mg/l konsantrasyonda öldürücü özelliği olması nedeni ile doğrudan gıdalara temas edecek yüzeylere uygulanmamalıdır. Beyaz eşya, otomotiv, elektrikli ev aletleri vb. aksam ve yedek parçalarının kaplanması özellikle çinko tercih edilmektedir. Çinko kaplamalar sıcak daldırma veya elektrolitik olarak yapılmaktadır. Elektrolitik kaplama "asidik" ve "bazik" olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Bazik yöntem de "siyanürlü" ve "siyanürsüz" olmak üzere iki türlü uygulanır. Asidik banyolarda çinko fluoroborat, perklorat veya sulfamat ve pirofosfattan oluşabildiği gibi hemen tümünde sülfat, klorür veya her ikisinin karışımı kullanılır [4].

4.4.1 Asidik Çinko Kaplamalar

1967 yılından beri kullanılmakta olan bu banyolar, atıklarının kolay nötrale edilmesi, hidrojen gevrekliğine hassas olan parçaların kaplanabilmesi, kimyasal tuzlarının daha ucuz, işletmesinin kolay, akım veriminin yüksek olması (% 95-98), iletkenliği yüksek olduğundan daha düşük enerji sarfiyatı ve hidrojen gevrekliği sağlaması gibi nedenlerle son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Dağıtma gücünün düşüklüğü, kompleks parçaların homojen kaplanamaması, ön işlemlerin çok itina ile yapılmasının gerekliliği, klorürlü banyoların koroziyon olmaları nedeni ile elektrolitle temas eden teçhizatın korozyona dirençli olması zorunluluğu ise dezavantajlarıdır. Menevişleme sonrası yüzeyi işlenen ve taşlanan, soğuk şekillendirilen ve sertleştirilen çelik parçalara çinko kaplanmadan önce ısıtma işlemi (gerilim giderme tavlama) yapılmalıdır. Çalışma koşullarında yorulma veya uzun süreli yükleme

gerilmesi altında kalmış, aşırı soğuk şekillendirilmiş veya 1000 N/mm² den yüksek çekme dayanımına sahip parçalar çinko kaplandıktan sonra ısıtma işleminden geçirilmelidir.

En uygun katkı maddeleri glukoz, dekstrin ve jelatin olup, kresilik asit, β -naftol, fenoller, kafein, silikat asidi, gliserin ve çeşitli organik ürünler de kullanılabilir. Bunlar düzgün ve parlak birikim sağlarlar. Parlaticı ve parlak taşıyıcıların konsantrasyonunun (20-40 ml/l) büyük önemi vardır. Bunlar Hull-cell ile veya analitik yöntemlerle kontrol edilebilir. pH ayarlaması için seyreltik HCl ve sulandırılmış NH₃ kullanılır. Banyonun sürekli filtre edilmesi, çalışma sırasında açığa çıkan ısı dolayısıyla sıcaklık artışının soğutma yapılarak düşürülmesi gerekir. Anotlar elektrolitik kalitede çinko metalinden olup, anot sepetinde ve polipropilen torbalarda asılmalıdır. Aşağıda çeşitli asidik banyoların bileşimi ve işlem parametrelerini içeren örnekler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Çeşitli asit banyo bileşimleri ve işlem koşulları [4]

Banyo bileşenleri	Klorür (g/l)	Sülfat (g/l)	Fluoroborat (g/l)
Çinko	-	135	65-105
Çinko fluoroborat	-	-	225-375
Çinko sülfat	-	375	-
Amonyum fluoroborat	-	-	30-45
Amonyum klorür	240	7,5-22,5	-
Glikoz	-	120	5
Çinko klorür	360	-	-
Sıcaklık, °C	24	24-30	27-38
pH	3,5-4	3-4	3,5-4

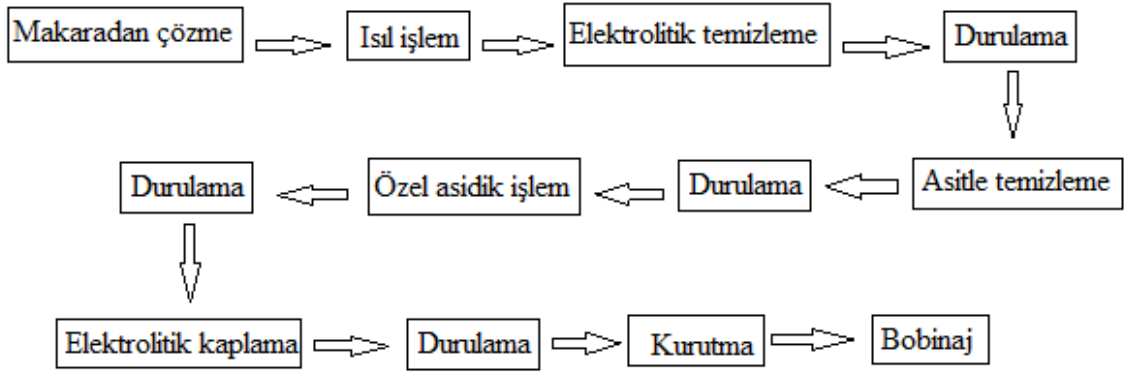
Sülfatlı banyolar, taşıyıcı ve parlaticı gibi maddelere ihtiyaç göstermez. İstenildiğinde tane küçültücü organik esaslı kimyasalların kullanılmasıyla homojen kaplama kalınlıkları elde edilebilir. Anot polarizasyonu, yaşanan en önemli problemlerden biri olup, anot sepeti kullanmak suretiyle önlenir. Sülfatlı çinko kaplamalarda pH çalışma aralığı 1-5 olup, en ideal pH aralığı 3-3,5'tur. 3'ün altındaki pH'larda büyük kristal yapılı ve pürüzlü, 3,5'ün üstünde ise küçük kristal yapılı ve düz yüzeyli kaplamalar elde edilebilir. Bütün sülfatlı banyolar, tel ve boru malzemeleri kaplama için uygundur. Bu banyolarda katot akım verimi % 90'dan fazla olup, anot verimi ise yaklaşık % 100'dür. Banyo sıcaklığının artırılması ile daha yüksek akım yoğunluğunda çalışılabilir. Kurşun-gümüş, silikon-gümüş veya magnetit alaşımları çözünmeyen anot olarak yüksek akım yoğunluğundaki (500 A/dm² veya daha yüksek) tel kaplama proseslerinde kullanılır.

Çözünebilir çinko anotlar % 99,995 tenörlü olup, kaplama kalitesini olumsuz etkileyen en önemli safsızlıklar kurşun, demir ve kadmiyumdur. Tüm bu safsızlıkları gidermek için hidrojen peroksit (H_2O_2), çinko tozu ve aktif karbon uygulamasıyla beraber çözeltinin filtre edilmesi gereklidir.

Asidik klorürlü çinko banyoları amonyum ve potasyum klorürlü olmak üzere iki çeşit olup, amonyumlu banyolar daha yüksek akım yoğunluğunda çalışabilirler. Fakat amonyumun atık su içinde diğer metallerle kompleks yapması nedeni ile, zor bir işlem olan klorinasyona ihtiyaç gösterir. Potasyum klorürlerden çok daha ucuz olduğu için sodyum klorürlü sistemler geliştirilmiştir. Birçok uygulamada amonyum ve potasyum karışık tuzlarını içeren banyoların kullanımı yaygınlaşmıştır. Sodyum klorürlü sistemler daha çok tambur uygulamalarında kullanılır. Sülfat ve fluoroborat bazlı sistemler yüksek hızlı, sürekli, sac veya boru kaplama hatları için uygundur.

Kaplama sonrası çinko tabakası mat ve hoş olmayan görüntüde olduğundan, 5-8 ml/l HNO_3 (% 68 lik) içeren renk açma banyosunda rengi açılıp parlaklaşır. Durulama sonrası korozyon direncinin artırılması için pasivasyon yapılır, durulanıp kurutulur. Pasivasyon, genel olarak çinko, kadmiyum ve çinko alaşım kaplamalardan sonra tatbik edilen kimyasal bir proses olup, parça yüzeylerinde gözle görülmeyen çukur ve tümsekleri düzelten, mavi, sarı veya yeşil nüanslı bir rengin oluşumu ile varlığını belirten, 100-150 nanometre kalınlığında bir krom hidroksit tabakasının oluşturulması işlemidir. 15-40 saniye sürede oluşan tabaka, kaplama tabakasının da 0,2-0,5 mikronluk kısmının zayi olmasına sebep olsa da, kaplama ömrünü birkaç yıl artırmaktadır. Asit banyolarının en geniş uygulaması elektrolitik yolla kaplanan çelik tel, halat ve levhalardır.

Levhaların çinko kaplanması için hücrelere 60.000 amperlik bir akım girdisi ile 200 A/ft²'lik akım yoğunluğunda ve 160 ft/min'lik bir hat hızı elde edilebildiği belirtilmiştir. Saf çinko anotlar kullanılmakta olup, yatay geçişli, doğrudan ilerleyen, hücre tipi hatlar özellikle geniş levhalar ve ağır malzemeler için kullanılabilir. Tel kaplama için tahmini minimum akım yoğunluğu 500 A/ft² ve arzu edilen ise ortalama 200 A/ft²'dir. Çözünen ya da çözünmeyen anotlar kullanılabilir. Elektrolitin sürekli olarak sirkülasyonu yaygın bir şekilde kullanılır. Teller hücre boyunca paralel olarak kaplanabilir. Tipik bir hattın işlem sırası aşağıdaki Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Sürekli tel kaplama hattının işlem akış sırası [4]

Şekil 4.1’deki ısıtım bölümü, düşük karbonlu telin tavlama, yüksek karbonlu tellerin özel ısıtım işlemlerini, asitle temizleme prosesi ise ısıtım işleminden sonra oluşmuş olan ince oksit tabakalarını hızlı bir şekilde ortadan kaldırabilen sıcak hidroklorik asit çözeltisinde temizlemeyi içine alır. Elektrolitik temizleme adımı her zaman gerekli değildir. Tavlama fırınından çıkmış tele sadece asit işlemleri yapılır. Bu, elektrolitik kaplama prosesine ve telin durumuna göre, bazen nitrik asit kullanılırken, anodik elektrolitik işlemlerde sülfürik asit kullanılır.

Tel üzerine çinkonun elektrolitik kaplanması için Meaker prosesi olarak bilinen çözünebilir anot prosesinde, sülfat banyosu kullanılmakta olup, pH 2-4 arasındadır. Asit banyosunun avantajı yüksek kaplama hızı ve düşük işletme maliyetidir. Fakat siyanür banyolarına göre dağıtım gücü daha zayıf olup, birikimler iri taneciklidir. Fakat bu korozyon direncini etkilemez. Saf çinko anotlar, çinko konsantrasyonunu sağlayabilmek amacıyla kullanılmakta ve sülfürik asidin çok az oranda ilavesiyle pH arzu edilen sınırlarda tutulabilmektedir. Bu proseste en azından 1000 A/ft²’lik bir akım yoğunluğu kullanılmaktadır. Birçok çelik çeşidi için 2,5-13 µm kalınlık yeterlidir. Hele kaplama üstüne boya yoluyla koruma da yapılacak ise bu kalınlık biraz daha düşürülebilir. Fakat genellikle bu kalınlık 12,7-38 µm arasında değişmektedir [4].

4.4.2 Bazik Çinko Kaplamalar

Son yıllarda bu banyolar giderek önemini kaybetmekte olup, daha çok alaşımlı kaplamalar giderek önem kazanmaktadır. Bazik banyolar siyanürlü ve siyanürsüz alkali banyoları şeklinde iki kısımda incelenebilir.

Siyanürlü alkali çinko kaplama banyoları, asidik banyoya göre daha düzgün, parlak ve homojen kaplama elde edilmesi, yüzey çok temiz olmasa da kaplamada problem

oluşturmaması nedeni ile tercih edilmektedir. Akım verimlerinin düşük, çukur ve pürüz giderme özelliklerinin zayıf, atıklarının nötralleştirilmesinin zor ve pahalı olması da dezavantajlarıdır. Parlak siyanürlü çinko kaplama banyolarının iki çeşidinin kompozisyon ve işlem şartları aşağıdaki Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Çeşitli siyanür çinko banyolarının dataları [4]

İçerik	Standart siyanürlü (g/l)	Düşük siyanürlü (g/l)
Çinko siyanür	54-97	7,5-14
Sodyum siyanür	30-41	6-15
Sodyum hidroksit	68-115	52-75
Sodyum karbonat	15-60	15-60
Sodyum polisülfid	2-3	-
Çinko metali	30-48	6-11,3
Topl.Sodyum siyanür	75-113	6-15

Standart siyanürlü çinko kaplama banyoları mükemmel dağıtma gücüne sahip olduğundan kompleks şekilli parçaların kaplanmasında avantaj teşkil eder. Çelikten kaplama teçhizatlarına korozif etki yapmaz. Fakat toksik etkisi olan banyolar olup, siyanür arıtma maliyeti yüksektir. İletkenliği düşük olduğundan enerji tasarrufu açısından klorür banyosu rağbet görür. Düşük siyanürlü banyoların akım verimi başlangıçta aynı olmasına rağmen, akım yoğunluğunun ve banyonun yaşının artması ile düşme eğilimindedir.

Ağır metallerin bu banyolardaki çözünürlüğü, kaplama iktidarlari daha düşük olup, özel parlaticı gereksinimi olan banyolardır. Özellikle tel ve telden yapılmış malzemelerin kaplanması için geliştirilmişlerdir. Kirlilikleri gidermek için yapılan sülfürleme işlemi sonucu parlaklıklarının kaybolması söz konusudur.

Siyanür banyolarında % 98,5, 99,5 ve % 99,99 Zn tenörlü anot, ingot şeklinde veya anot sepetinde küçük parçalar halinde kullanılabilir. Sorunsuz bir kaplama için yüksek çinko içerikli anot kullanılmalıdır. Elektrolitteki çinko anot, çelik anot sepeti ile arasında oluşan galvanik etki sonucu (elektrokimyasal) ve çözeltinin kimyasal çözündürmesi ile çözündüğünden, indirgeme verimine göre çözünme veriminin yüksekliği sonucu çözeltideki çinko konsantrasyonu artma eğilimindedir. Banyo çalışmadığında anotların çıkarılması veya galvanik çözünmeyi engellemek için çelik kafeslerin çinko ile kaplanması önerilmektedir. 12-55 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında çalışmak mümkünse de genellikle 23-32 °C’ler arası tercih edilmektedir. Bu banyolar 0,002-25 A/dm² akım yoğunlukları arasında % 75-93

katodik akım verimi ile çalışabilmekte, tambur ve askı kaplamada genellikle 2-5 A/dm² tercih edilmektedir.

Banyodaki çinko miktarının çok düşmesi, akım yoğunluğunun çok yükselmesi, toplam siyanür miktarı ve banyo sıcaklığının çok düşük olması kaplamanın yanmasına ve pürüzlenmelere sebep olur. Kaplamanın koyu sarı ve kahverengi olması, katodik akım yoğunluğunun ve parlaticı miktarının fazla, kostik miktarının eksik olduğunu gösterir. Mat kaplama oluşumunu engellemek için ise banyo sıcaklığının 18-20 °C'de tutulması, 0,5-1 ml/l konsantrasyonunda parlaticının temini, askı kaplamada 2-4 volt gerilimde 1,5-2,5 A/dm², dolap kaplamada 10-12 voltta 0,5 A/dm² katodik akım yoğunluğunda çalışılması ve ön temizleme işleminin yeterince yapılması gerekir.

Siyanürsüz alkali çinko kaplama banyosu, tüm akım yoğunluklarında iyi bir dağıtma gücü ve parlak kaplama vermesi, yüksek korozyon dayanımı sağlaması, düşük arıtma ve hammadde maliyeti gerekmesi ile dikkati çeken çevre dostu prosesdir. Ayrıca pahalı tesis ve ekipman gerektirmeyen, yüksek akım yoğunluklarında çalışma imkanı veren, esnek çalışma koşullarını sağlayıp, kontrolü kolay olan banyolardır. Bu banyolar, çinko (sodyum zinkat-Na₂Zn(OH)₄ olarak), kostik soda, su şartlandırıcılar ve organik ilavelerden oluşur. Çinko metal konsantrasyonu 10-14 g/l arasında olması tavsiye edilmektedir. Yüksek çinko konsantrasyonu özellikle dolap kaplama uygulamalarında gri renk oluşmasına neden olur.

Optimum kostik konsantrasyonu 120-145 g/l olup, anodun çözünmesini ve iyi elektrik iletkenliğini sağlamakta ve düşük akım yoğunluğunda parlak kaplama eldesini temin etmektedir. Çinko konsantrasyonunun artması, kaplama kalınlığı ve dağıtma gücünün artışı sağlar. Sert su kullanımının çinko kaplama kalitesini olumsuz etkilemesi nedeni ile, su şartlandırıcıları kullanılmalıdır. Genellikle optimum banyo sıcaklığı 27 °C olup, çeşitli parlaticı türleri için 20-40 °C'lerde çalışılabilir. Düşük çalışma sıcaklığında banyo kaplama yapmamakta ya da beyaz kaplama yapmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ise, parlak kaplama teşekkülü için akım yoğunluğu aralığı daralmakta, düşük akım yoğunluğunda matlığa sebep olmaktadır. Katodik akım yoğunluğu 2-3,5, anodik ise 1-3 A/dm² tercih edilir. Çalışma voltajı askı kaplamada 3- 6, dolap kaplamada 8-16 voltttur. 3 A/dm² anodik akım yoğunluğunun üstünde çinko yüzeyi oksitlenip, voltaj 34 V birden artar, anot yüzeyi kararır. Anot akım verimi ciddi oksijen çıkışı nedeni ile % 25'lere düşer. İnert çelik kısmen çözünüp çözeltiliye demir vermesi nedeni ile kısmen, paslanmaz çelik anotlar ise çözeltiliye +6 değerlikli krom verdiği için asla kullanılamamaktadır. % 99,99 saflıkta çinko anotlar çelik anot sepeti içinde

kullanılmalı, fakat anot yüzeyi fazla büyük olmamalıdır. Filtrasyon şart olmasa da fayda sağlamaktadır.

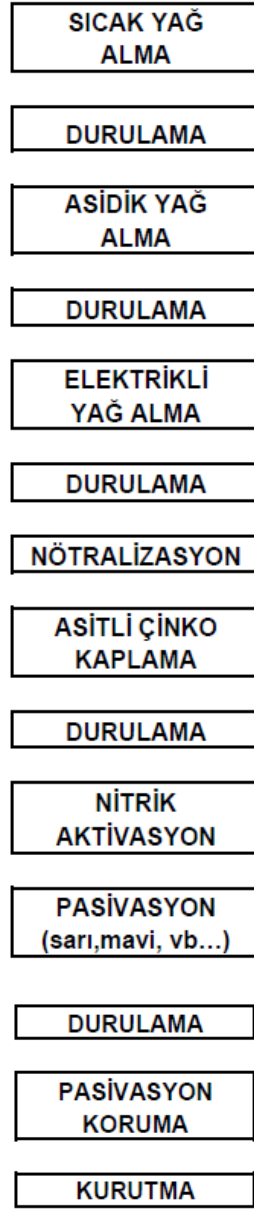
Çinko kaplamaların korozyon direncinin iyileştirilmesi amacıyla çinkonun elektrolitik yolla biriktirilmesi 350 A/dm^2 gibi yüksek akım yoğunluğunda, Zn-Ni, Zn-Co ve Zn-Fe gibi alaşım kaplamaların gerçekleştirilmesi de mümkündür [4]. Şekil 4.2’de çinko kaplama tesisi gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Çinko kaplama tesisi [6]

4.4.3 Çinko Kaplama Prosesinde İş Akışı

Genel amaçlı olarak kurulan çinko kaplama tesislerinde kaplama işlemi sırası Şekil 4.3’ de özetle gösterilmiştir. Asitli, siyanürlü, alkali, alaşımlı çinko banyolarında da işlem prosesi genel olarak aynı temel üzerine inşa edilmiştir [6].



Şekil 4.3 Genel bir çinko kaplama prosesinde iş akış şeması [6]

NANOMALZEMELER VE NANOTEKNOLOJİ

Nano kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir [32]. Ölçü birimi olarak 1 nanometre (nm) metrenin milyarda biridir [33]. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedirler [32]. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır [33]. Şekil 5.1’de nanometre boyutunu anlatan örnekler verilmiştir.



Şekil 5.1 Nanometre boyutunu anlatan örnekler [34]

Nanoteknoloji, nanometre boyutta maddenin özelliklerini, dinamiklerini inceleyen bilim ve teknolojidir. Tanımı daha da sınırlandıracak olursak nanoteknoloji, boyutu 100 nm’den az olan madde ve sistemleri inceleyen bir disiplin ve bilim dalıdır [35].

Nano boyutu farklı kılan, bu boyutlarda maddenin özelliklerinin büyük değişiklik göstermesidir. Örneğin sarı renkte olan altın, nano boyutlarda (100 nm altında) kırmızı ve mavi renkte görünmekte, yine normal boyutta asal olan altın nano boyutta katalitik özellikler göstermektedir. Madde 100 nm altında aniden çok mukavemetli olmaktadır. Nano boyutlarda

malzemenin ağırlığı, manyetik kuvvetlerin yanında ihmal edilebilecek düzeydedir. Bazı malzemeler daha iyi ısı iletkeni olmakta, bazıları farklı manyetik, elektrik ve optik özellikler göstermektedir. Bazıları ışığı daha iyi yansıtmakta veya boyutları değiştikçe ışığın rengi değişmekte, bazılarının reaktifliği artmakta, normal olarak ışık geçirmeyen malzemeler (bakır) saydam olmakta, yanıcı olmayan maddeler (alüminyum) yanıcı olmaktadır.

Nano boyutlarda malzemenin yüzey/hacim oranı hızla artmaktadır. Bu durumda yüzeydeki atomların oranı malzemenin tümüne göre artmakta, malzemenin yüzey enerjisi artmakta, malzeme daha reaktif olmaktadır. Örnek verirsek normal şartlarda 1064°C ergiyen altın 2,5 nm boyunda 600°C civarında ergimektedir. Kristal kütlelerde boyut nano düzeyine yaklaştıkça kütlenin içindeki ara yüzeyler artmakta ve bu durum mukavemet ve elektrik özelliklerine çok etki etmektedir. Örneğin nano boyuttaki nikel sertleştirilmiş çelik kadar dayanıklıdır.

Nano boyutlarda ve özellikle nano ölçeğin dibine doğru gidildikçe kuantum özellikleri maddenin özelliklerine hakim olmaya başlamakta; optik, elektrik ve manyetik özelliklerini değiştirmektedir [35].

Nanoteknolojinin amaçları aşağıda verilmiştir:

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Alışıldan farklı ve üstün malzeme özellikleri /üretim süreçlerinin elde edilmesi,
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar,
- Daha az malzeme ve enerji kullanımı [34].

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır.

Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlan nanopartiküller ise nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Bu partiküller diğer ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Nanopartikül özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır. Nanopartikül sentezi bu yapıların sergiledikleri olağandışı özellikler sebebiyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey

aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır. Bunların yanı sıra, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü, nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir [36].

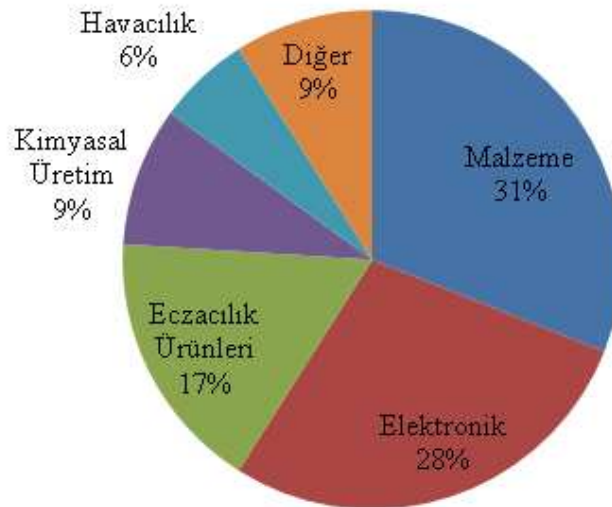
5.1 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları [34]

Amerikan Ulusal Bilim Vakfı’nın araştırma ve tahminine göre 2010-2015 yılları arasında 1 trilyon 100 milyon dolarlık nanoteknoloji pazarının dağılımı Şekil 5.3’te verilen grafikte gösterildiği gibi olacaktır.



Şekil 5.3 Nanoteknoloji pazarı [35]

Uygulamaları “mevcut uygulamalar” ve “uygulama potansiyeli olanlar” diye iki gruba ayırmak yararlı olacaktır.

Mevcut Uygulamalar:

Kuantum noktaları ve nanotüpler gibi birçok nanoteknolojiden büyük beklentiler içinde olmamıza rağmen ticari alandaki en büyük başarılar kütle halindeki koloidal nanoparçacıkların özelliklerinden faydalanmak şeklinde olmuştur. Örneğin; güneş kremleri, kozmetikler, koruyucu kaplamalar ve lekeye dayanıklı kumaşlar gibi. Modern sentetik kimya, küçük moleküllerden birçok yapıyı elde etme noktasına gelmiş durumdadır. Bu metotlardan faydalanarak ilaç veya ticari polimerler üretilebilmektedir. Halihazırda sekiz yüzün üzerinde ticari nano ürün pazarlanmaktadır ve bu sayıya her hafta bir kaç tane eklenmektedir. Dikkati çeken bazı uygulamalara aşağıda yer verilmiştir.

Güneş kremleri ve kozmetikler: Titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) ultraviyole ışınları geri yansıttığı ve saydam olmalarından dolayı cilt üzerinde gözükmeyişi için güneş kremlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kozmetiklerde de bazı nano malzemeler kullanılmaya başlanmıştır.

Kompozitler: Nano kompozitler, kompozit malzemeler arasında önemli bir yer tutmaktadır. Bunların üretimi organik polimer, metal veya seramik içine nanomalzemelerin yerleştirilmesiyle yapılır. Nanomalzemelerin bu matrisler içine konmasıyla bunların mukavemeti ve elektrik değerleri çok değişmektedir. Bunun sebebi katılan nanomalzemelerin yüzeylerinin çok fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bugünlerde bu konuda yapılan araştırmaların çoğu organik (plastik) bazlı nano kompozitler üzerinedir.

Bentonit (montmorillonit) kili: Bu malzeme doğada 50-500 nm boyutunda bulunmaktadır. Genelde inşaat malzemesi olarak kullanılan bu kil devamlı gelişme halindedir. Kil taneleri esaslı kompozitler ve plastikler otomobil tamponlarında kullanılmaktadır.

Tekstil: Tekstil ürünleri ince bir tabaka halinde titanyum oksit nanoparçalar ile kaplandığında kirliliği oluşturan organik maddeler güneş ışığı altında tepkimeye girerek kirliliği su ve karbondioksit'e dönüştürmekte ve tekstil ürünü temizlenmiş olmaktadır. Burada titanyum oksit tepkimeye girmemekte, katalizör görevi görmekte ve uzun bir süre tekstil üzerinde azalmadan durmaktadır. Aynı amaçla çinko oksit de kullanılmaktadır. Bazı tekstil ürünlerinde tüy halinde bulunan nano parçalar su ve diğer malzemeleri iterek ürünü su geçirmez, leke tutmaz hale getirmektedir. Yine nanoteknoloji sayesinde kırılmaz tekstil ürünleri yapılmaktadır. Çorap üretiminde kullanılan gümüş nanoparçacıklar çoraba anti bakteriyel ve mantarları yok edici özellikler kazandırmaktadır.

Yüzey kaplamaları: Kalınlıkları nano ölçeğın oldukça altında olan kaplamalar bir süredir uygulanmaktadır. Örnek olarak moleküler ışın epitaxy kaplaması, optoelektronik cihazlar için metal oksit buhar yoğunlaştırılması şeklindeki kaplamalar, katalitik yüzey elde etmek için uygulanan kaplamalar gösterilebilir. Titanyum dioksit kaplama sayesinde kendi kendini temizleyen camlar, yine titanyum dioksit nanoparaçıkların eklenmesi suretiyle elde edilen kendi kendini temizleyen boyalar, son kat oto boyasına (vernık) eklenen nanoparaçıklar sayesinde elde edilen yüksek parlaklık ve yüksek aşınma dirençli boyalar bu alandaki gelişmelerin bir kaç örneğidir.

Uygulama Potansiyeli Olanlar:

Aşağıda anlatılan uygulamalar, bazıları çok ilerlemiş olsalar da, halen araştırma safhasındadır. Bu konularda ve uygulama potansiyeli olan daha başka konularda yoğun araştırma yapılmaktadır.

Boyalar: Daha hafif boyalar, çevre bakımından önemli olan çözücüsü azaltılmış boyalar, deniz araçları, ısı eşanjörleri için tortu tutmayan boyalar, gerçekleştirilmesi yakın zamanda olması beklenen ürünlerdir. Gerçekleştirilmesi biraz daha vakit alacağı düşünülen ürünler ise sıcakta ve kimyasal ortamda renk değıştiren boyalardır.

Doğada düzenleyici olarak: Nanoparaçıkların topraktaki ve yer sularındaki kirlilik ile reaksiyona girerek onları zararsız hale getirebilmesi konusunda araştırmalar yapılmaktadır.

Yakıt hücreleri: Yakıt hücreleri yüzeylerinin özellikleri ve süngerimsi yapıları hücrelerin fonksiyonuna çok tesir eder. Burada kuantum noktaları gibi nanoteknolojinin kullanım potansiyeli oldukça yüksektir. Rezervleri giderek azalan fosil yakıtlara bağımlılıktan kurtulmak için daha temiz enerji kaynaklarına yönelmek gereklidir. Çeşitli alternatifler arasında hidrojen en uygun bir aday olarak görölmektedir. Hidrojen sudan analizlenmekte, yakıldıktan sonra sera etkisini değil artırmak azaltıcı bir etki bile göstermektedir. Hidrojen gazı doğrudan yakılarak ısı enerjisi veya yakıt hücrelerinde okside edilerek elektrik enerjisi elde edilmektedir. Yakıt hücrelerinde elektrik elde edilmesi Carnot çevriminin sınırlarına tabii olmamakta ve bu yüzden süreç çok yüksek verim vermektedir. Bu nedenle otomotiv endüstrisi yakıt hücresi ile çalışan araba yapımı konusunda yoğun çalışmalar sürdürmektedir.

Hidrojen gazını enerji kaynağı olarak kullanmak isteyen teknolojiler hızla gelişirken, hidrojen gazının depolanması da her geçen gün daha çok önem kazanmaktadır. Araçta taşınan normal bir gaz tankı yeterli miktarda hidrojen depolayamamaktadır. Hedefler, araç ağırlığının yüzde 6.2'si olarak konmaktadır. Hidrojen gazının küçük ölçekli sistemlerde yakıt olarak kullanılmasında nanoteknolojiden büyük beklentiler mevcuttur. Çeşitli nanoyapılarda verimli

bir şekilde depolanan gazın, yine küçük ölçekli yakıt hücrelerinde elektrik enerjisine çevrilerek taşınabilir bilgisayarlarda, telsiz telefonlarda daha uzun süre çalışabilen enerji kaynaklarının yapılması planlamaktadır.

Ekranlar: Televizyon ve bilgisayarda kullanılan büyük, parlak ve düz ekranların özellikleri yeni nanomalzemelerin geliştirilmesi için ortam yaratmaktadır. Bu alanda selenit, çinko sülfid, kadmiyum sülfid ve kurşun tellurit nano kristallerinden büyük beklentiler vardır. Bu konuda ve özellikle düşük enerji tüketen, sağlam, net görüntülü ekranlar için karbon nanotüpler üzerinde de yoğun çalışma vardır.

Bataryalar: Mobil elektronik ekipmanlar için hafif, yüksek enerji kapasiteli bataryalara ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Bu alanda sol-jel tekniğiyle geliştirilen nano kristaller üzerinde çalışılmaktadır. Nikel nano kristaller ve metal hidrit ile yapılan bataryalar, büyük tane yüzeyleri sayesinde, daha seyrek şarj gereksinimi dolayısıyla üzerinde çalışılan bir diğer grubu temsil etmektedir. Oto bataryaları için karbon nanotüp karıştırılmış anot uygulanması üzerinde de çalışılmaktadır.

Katalizörler: Nanoparçacıklar sahip oldukları geniş yüzey sayesinde katalitik uygulamalar için son derece uygundur. Bu alanda çok çalışma yapılmaktadır. Örneğin oto katalitik konverterlerde kullanılan platinyum grubu metaller yerine başka sistemler üzerinde çalışılmaktadır. Platinyum grubu metaller doğada az bulunmaktadır. Bu konuda yeni katalizörler tasarlanmaktadır. Bu tasarımlar nanomalzemelerin daha geniş yüzeyinden kaynaklanan üstün reaktivite özelliklerinden faydalanmaktadır. Karbon nanotüpler ve diğer nano malzemeleri kullanarak civa ve kobalt gibi ağır metalleri yakalayan filtreler geliştirilmektedir.

Karbon nanotüp kompozitler: Karbon nanotüpler yüksek mukavemet ve hafifliği ile dikkat çekmektedir. Bunlarla yapılacak kompozitlerin ne kadar dayanıklı olacakları aşîkardır.

Hali hazîrda yukarıda belirtildiği gibi bunların üretim sorunları vardır. Bu sorunlar giderilince çok ilginç kompozitler ortaya çıkacaktır.

Yağlayıcılar: Metal nanoküreler seklindeki malzemeler kuru yağlayıcı olarak kullanabilirler. Bunları bir çeşit mini bilyalar seklinde düşünebiliriz. Bunların sürtünme katsayıları, bilhassa yüksek yüklerde, daha azdır, kullanım süreleri daha uzundur. Ayrıca bunların kullanıldığı yüzeylerin çok düzgün olmasına da ihtiyaç yoktur. Bu özelliklerin ne kadar cazip olduğu aşîkardır. Metal nanokürelerin üretim maliyeti ise bunların uygulamaya konmasındaki en büyük engeli teşkil etmektedir.

Manyetik malzemeler: İtiryum-samaryum-kobalt nanokristallerden yapılan mıknatısların manyetik özellikleri çok üstündür. Bu özellik taneler arasındaki çok yüksek ara yüzeylerden kaynaklanmaktadır. Bunların kullanım alanları motorlar, manyetik rezonans gibi cihazlar ve mikro sensörler olabilir. Bu mıknatıslar bilgi depolanmasında da kullanabilirler. Bilgisayar hard diski, bir bilgiyi depolamak için küçük alanları manyetize etmek özelliğine dayanır.

Eğer bu küçük alanlar nano boyuta indirilirse diskin depolama kapasitesi anormal şekilde artacaktır. Şimdiki bilgisayar yongaları elektronların akışı ile çalışmaktadır. Eğer bunun yerine elektronların dönme (bir manyetik özellik) özelliğinden faydalanılırsa birçok avantaj ortaya çıkacaktır. Bu alanda yoğun çalışmalar yürütülmektedir.

Medikal implantlar: Mevcut ortopedik implantlar ve kalp kapakçıkları, dokuya uyumlu olduğu için titanyum ve paslanmaz çelik alaşımlarından yapılmaktadır. Yalnız bazı durumlarda hastanın sağlığında bunların aşındığı görülmektedir. Nanokristal zirkonyum oksit (zirkonya) sert, korozyona dayanıklı ve dokuya uyumludur. Bu nedenle implant üretiminde alternatif olarak düşünülebilir. Nanokristal silisyum karbür, yüksek dayanımı ve hafifliği nedeniyle, yapay kalp kapakçıkları için düşünülmektedir. Nanoseramikler bazı dental implantlarda veya kemikten tümörü çıkardıktan sonra boşluğu doldurmak için kullanılmaktadır. Çünkü mekanik ve kimyasal özellikleri onu çevreleyen dokuya uygun şekle getirilebilmektedir.

İşlenebilir seramikler: Seramik sert, kırılgan ve dolayısıyla işlenmesi çok zordur. Tane büyüklüğü nano boyutlara inince seramiğin sünekliği artmaktadır. Normal olarak sert ve kırılgan olan zirkonya nano boyutlarda süper plastik duruma getirilmiştir. Nano kristal seramikler karışık şekillerde preslenebilir ve çok daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir.

Hali hazırda nano kristal seramikler otolarda mukavemetli yaylar, rulmanlar ve vana kaldırıcıları olarak kullanılmaktadır. Nano kristal seramiklerin endüstride geniş kullanım potansiyeli vardır [35].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Çalışmanın Amacı

Çalışma kapsamında, 182 nm boyutunda SiC partikül takviyeli elektrolitik çinko kaplama prosesi uygulanarak yapılan kaplamanın korozyon direncine etkisi araştırılmıştır. Yapılan literatür araştırmasında elektrolitik nikel kaplama proseslerinde farklı nano partikül ilavelerinin kaplamanın korozyon direncinin önemli oranda artırdığı görülmüştür. Ancak, endüstride yaygın olarak kullanılan çinko kaplamaların SiC nanopartiküller ilavesiyle kaplama özelliklerinin değişmesi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır.

Deney parametrelerini belirlemek amacıyla ön çalışmalar yapılmıştır. Farklı miktarlarda Tamol ve EHS organikleri ile NP10 yüzey aktif malzeme ilaveli asitli çinko kaplama banyosunda kaplanmış numunelerin korozyon dirençlerindeki değişiklikler tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimleriyle gözlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, asitli çinko kaplama banyo çeşitlerinden olan amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü kaplama banyolarında kaplanan numunelerin korozyon dirençleri tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimleriyle karşılaştırılmıştır.

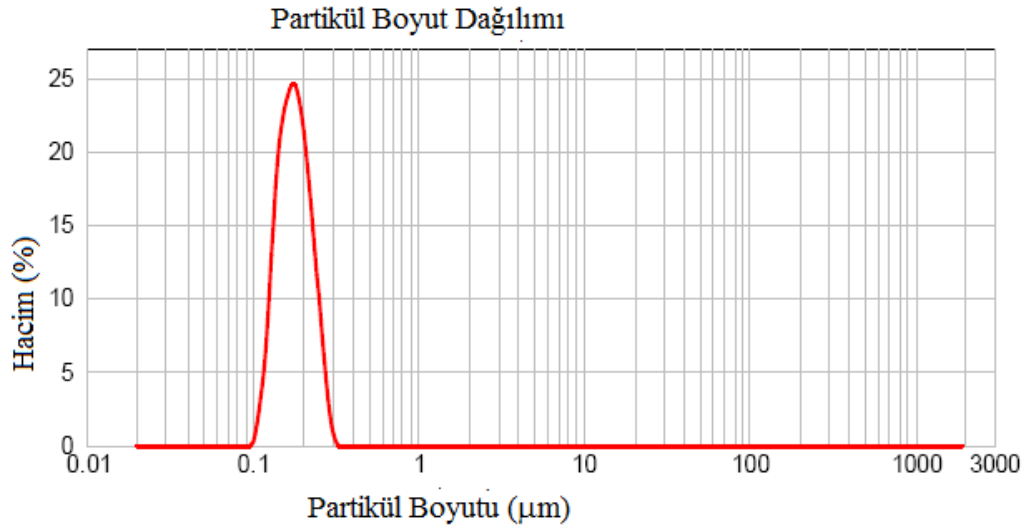
SiC-Zn elektrolitik kompozit kaplama deneyleri kısmında ise asitli çinko kaplama banyosuna SiC ilavesiyle kaplanmış numunelerin korozyon direncindeki değişiklikler ile akım, kaplama banyosuna ilave edilen SiC miktarı, sıcaklık, kaplama süresinin, kaplanmış numunelerin korozyon direncinde meydana getirdiği değişiklikler, tuz püskürtme testi sonrası makro yapı resimleriyle saptanmaya çalışılmış, kaplamaların yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle verilmiştir.

6.2 Malzeme ve Metot

6.2.1 Malzeme

Çalışmada anot olarak % 99,9 saflığında ve 50 mm x 65 mm boyutunda dikdörtgen şeklinde çinko, katot olarak da (AISI 1079) standardına uygun 100 mm x 65 mm boyutlarında 0,5 mm kalınlığında sac levhalar kullanılmıştır.

Deneyde kullanılacak SiC partikül (182 nm tane boyutunda), SPEX 8000D mekanik alaşımlama cihazında 38 µm tane boyutundaki SiC partikülden 24 saat sürede 150 g bilya / 15 g toz oranı kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan SiC partikülün tane boyutu dağılımı Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 Çalışmada kullanılan SiC partikülün tane boyutu dağılımı

6.2.2 Metot

100 mm x 65mm boyutlarında 0,5 mm kalınlığındaki numuneler, önce 5A/dm² akım yoğunluğunda ve 60 s süre ile Surtec 195 ürünü alkali yağ alma banyosunda ön temizlemeye tabi tutulmuş ve daha sonra durulanıp, %5’lik sülfürik asit çözeltisinden geçirilmiş ve daha sonra tekrar durulanıp, hull cell kaplama banyosuna yerleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan asitli çinko kaplama banyosu; Çizelge 6.1’de verilen bileşenlerin, belirtilen oranlarda, saf su içerisinde karıştırılması ile hazırlanmıştır.

Çizelge 6.1 Elektrolitik kaplamada banyo bileşenleri

Banyo Bileşenleri	Konsantrasyonları (g/l)	Çalışma parametreleri
KCl	200	Akım: 1A; Kaplama Süresi: 10 min, Sıcaklık: 25 °C ; pH: 5.5
ZnCl ₂	80	
H ₃ BO ₃	30	

Kaplamanın korozyon direncinin en fazla olduğu koşulların belirlenebilmesi için ilk aşamada Çizelge 6.2’de gösterilen organiklerin belirtilen miktarlarda hazırlanan kaplama banyosuna ilavesinin kaplamanın korozyon özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Kaplama yapılan yüzeyde metal birikiminin daha homojen olması ve dekoratif açıdan daha parlak ve düzgün bir yüzey elde etmek için kaplama banyosuna organik ve yüzey aktif malzemeler ilave edilmiştir.

Çizelge 6.2 Çalışılan organikler

Organik	Konsantrasyon
EHS (Etil Hegzil Sülfat)	5-10-15 (ml/l)
NP10 (naniyonik yüzey aktif malzeme-Nonylphenol Ethoxylate)	1 (ml/l)
Tamol	5-10-15 (g/l)

6.2.3 Kullanılan Araç ve Gereçler

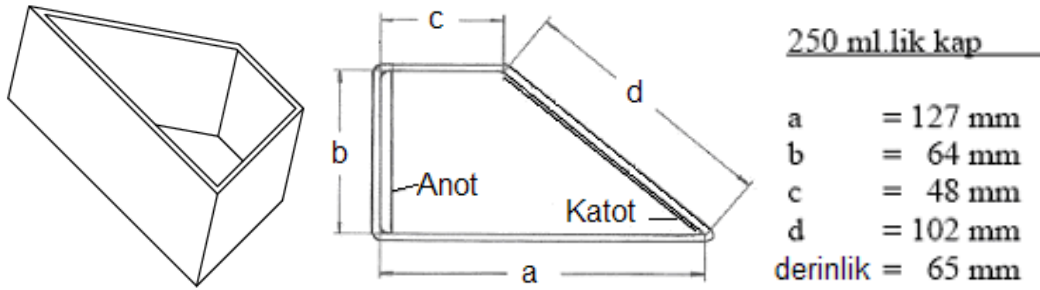
Kaplama yüzeylerinde akım yoğunluğundaki değişimin sonuçları, parlaklık derecesi, eğri şekilli kaplamalardaki tortulaşmalar, tortulaşmanın düzeni, kaplama zamanı, verilen güç, kirlilik ve kaplama banyosunun kimyası hakkında hızlı bir bilgi veren Hull Cell testinin uygulanabilmesi için gerekli olan Hull Cell düzeneği, bir panel üzerinde katot tortuları oluşturarak kaplama karakteristiğini değerlendirmek için tasarlanmış minyatür bir kaplama ünitesidir.

Hull cell düzeneği, 0-10 A ve 0-12 V arasında ayarlanabilecek şekilde imal edilmiş bir adet doğru akım güç kaynağı ve polipropilen malzemeden üretilmiş, üzerinde içerisinde bulunan sıvının seviyesini gösteren çizgi bulunan 250 ml - 267 ml hacminde kaplardan oluşmaktadır.

Testlerin gerçekleştirildiği hull cell düzeneği Şekil 6.2 ve hull cell kabının boyutları ve geometrisi Şekil 6.3'te görülmektedir.

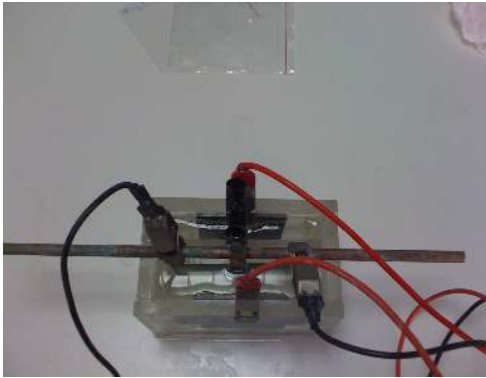


Şekil 6.2 Hull cell düzeneği

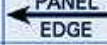


Şekil 6.3 Hull cell kabı [37]

Deneysel çalışmalarda Hull-Cell düzeneği (tek taraflı kaplama) ve hull cell kabına ek olarak SiC (182 nm) ilaveli çinko kaplamada çift taraflı kaplama almak amacıyla 115x78 mm boyutlarında 500 ml hacimli dikdörtgen şeklinde kap (Şekil 6.4) kullanılmıştır. Bunun yanı sıra cam beher, termometre, pH metre, kaplama kalınlığı ölçüm cihazı, elektrikli yağ alma işlemini gerçekleştirmek için ikinci bir redresör kullanılmıştır. Sırasıyla 1A, 2A, 3A ve 5 A' deki akım yoğunluklarını tespit edebilmek için Hull-Cell cetveli (Şekil 6.5) kullanılmıştır.



Şekil 6.4 SiC (182 nm) ilaveli çinko kaplama alımında çift taraflı kaplama almak için kullanılan deney düzeneği

1 Amp		40	30	25	20	15	12	10	8	6	4	3	2	1	0.5
1.5 Amps		60	45	37	30	23	18	15	12	9	6	4.5	3	1.5	.75
2 Amps		80	60	50	40	30	24	20	16	12	8	6	4	2	1
3 Amps		120	90	75	60	45	36	30	24	18	12	9	6	3	1.5
5 Amps		200	150	125	100	75	60	50	40	30	20	15	10	5	2.5
 TOTAL CURRENT															

Şekil 6.5 Hull cell cetveli [38]

6.3 Ön Çalışmalar

Ön çalışmanın amacı; deneylerde korozyon direncinin en fazla olduğu koşulların bulunması ve SiC-Zn kompozit kaplama deneyleri için en uygun kaplama banyosu şartlarının tespit edilmesidir.

Deneylerde kullanılacak numuneler AISI 1079 standardına uygun, 100 mm x 65 mm x 0,5 mm boyutlarında hazırlanmıştır.

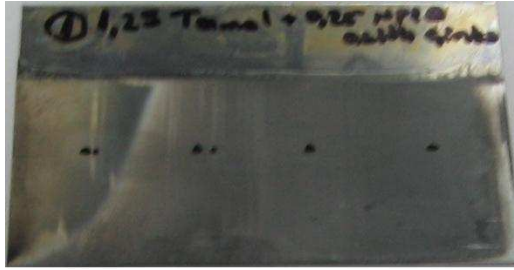
Numuneler, önce $5A/dm^2$ akım yoğunluğunda ve 60 s süre ile Surtec 195 ürünü alkali yağ alma banyosunda ön temizlemeye tabi tutulmuş ve daha sonra durulanıp, %5'lik sülfürik asit çözeltisinden geçirilmiştir. En son olarak tekrar durulanıp, hull cell kaplama banyosuna yerleştirilmiştir.

Kaplama işlemi 1A akım ve 10 dakika süre parametreleri ile oda sıcaklığında karıştırma yapılmadan gerçekleştirilmiş olup ilk aşamada sırasıyla 5,10 ve 15 g/l miktarlarında Tamol ve buna ek olarak 1 ml/l NP10 organiklerinin çinko kaplama banyosuna ilavesi ile Tamol miktarının kaplama korozyon direncini nasıl etkilediği incelenmiştir.

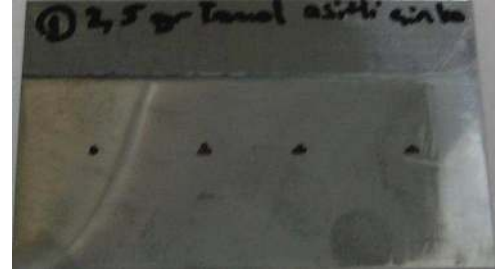
Elde edilen sonuçlara göre; 5,10 ve 15 g/l miktarlarında Tamol ve 1 ml/l NP10 organiklerinin çinko kaplama banyosuna ilavesiyle 1A akımda, 10 dakika süre ile oda sıcaklığında kaplanan numunelerin Şekil 6.6'da makro yapıları, Şekil 6.7'de kaplamanın korozyon direncini belirlemek amacıyla ASTM B117 standardına göre gerçekleştirilen tuz püskürtme testi sonrası makro yapıları ve Çizelge 6.3'de kaplanan numunelerin X-Ray kaplama kalınlık ölçüm cihazında ölçülen kaplama kalınlıkları verilmiştir.

Çizelge 6.3 Tamol ve NP 10 ilaveli çinko kaplama işleminde kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları

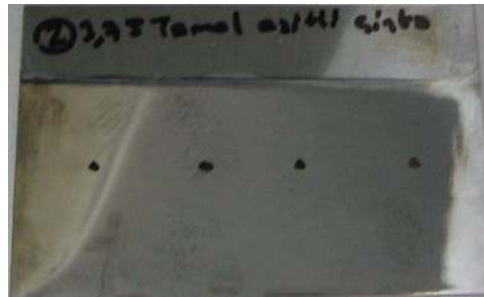
Kaplama	Hull Cell cetveline göre akım yoğunlukları			
	4A	2A	1A	0,25A
	Kaplama kalınlıkları			
5 g/l Tamol ve 1ml/l NP10	11,13 μm	6,4 μm	4,3 μm	1,5 μm
10 g/l Tamol ve 1ml/l NP10	11,56 μm	6,8 μm	4,2 μm	2,3 μm
15 g/l Tamol ve 1ml/l NP10	10,83 μm	6,83 μm	3,83 μm	2 μm



(a)

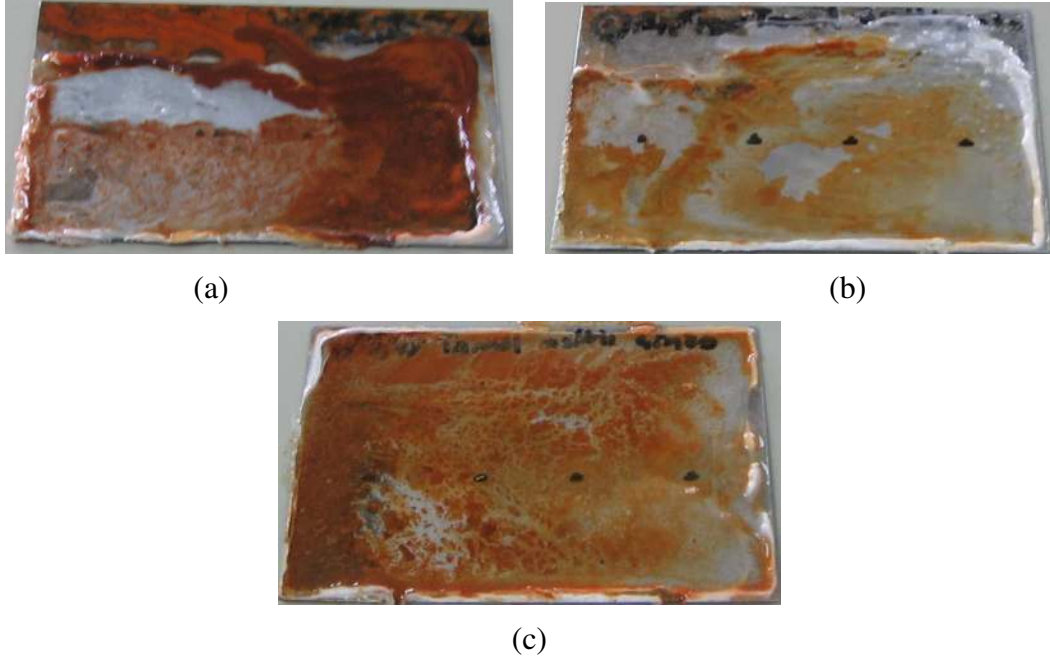


(b)



(c)

Şekil 6.6 (5,10 ve 15 g/l) Tamol ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numuneler: a) 5g/l Tamol ilaveli numune, b) 10 g/l Tamol ilaveli numune, c) 15g/l Tamol ilaveli numune



Şekil 6.7 (5,10 ve 15 g/l) Tamol ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 43 saat sonraki makro yapıları: a) 5g/l Tamol ilaveli numune, b) 10 g/l Tamol ilaveli numune, c) 15g/l Tamol ilaveli numune

Şekil 6.7’de görüldüğü üzere tamol miktarının bir tepe noktası olduğu (10 g/l), bu miktarın altında ve üstündeki miktarlarda korozyon direncinin azaldığı gözlenmiştir.

İkinci aşamada 5,10 ve 15 ml/l EHS (etil hegzil sülfat) ve buna ek olarak 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilave edilip, 1A akımda, 10 dakika süre ile oda sıcaklığında, karıştırma yapılmadan kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve EHS miktarının kaplama korozyon direncine etkisi incelenmiştir. (Şekil 6.8)

Elde edilen sonuçlara göre; 5,10 ve 15 ml/l miktarlarında EHS ve 1 ml/l NP10 organiklerinin çinko kaplama banyosuna ilavesiyle 1A akımda, 10 dakika süre ile oda sıcaklığında kaplanan numunelerin Şekil 6.8’de makro yapıları, Şekil 6.9’da tuz püskürtme testi (ASTM B117) sonrası makro yapıları ve Çizelge 6.4’de kaplanan numunelerin X-Ray kaplama kalınlık ölçüm cihazında ölçülen kaplama kalınlıkları verilmiştir.

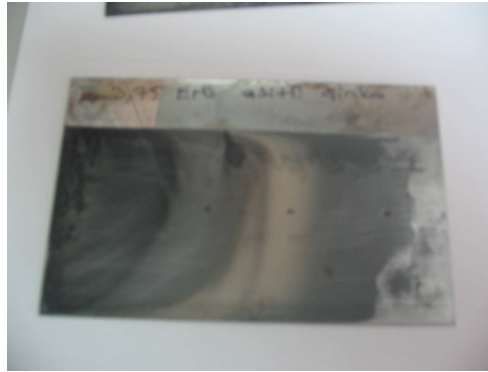
Ayrıca, asitli çinko kaplama banyosuna hiçbir organik katılmadan 1A akımda, 10 dakika süre ile kaplama esnasında karıştırma yapılmadan kaplanan numune ile çinko kaplama banyosu içerisine 1 g/l 182 nm tane boyutundaki SiC partikül eklenerek ve kaplama esnasında elle karıştırma uygulanarak 1A akımda, 10 dakika süre ile kaplanan numunelerin makro yapıları Şekil 6.10’da ve ASTM B117 standardına göre uygulanan tuz püskürtme testi sonrası makro yapıları Şekil 6.11’de ve kaplanan numunelerin X-Ray kaplama kalınlıkları ölçüm değerleri Çizelge 6.4’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.8 (5,10 ve 15 ml/l) EHS ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numuneler: a) 5 ml/l EHS ilaveli numune, b) 10 ml/l EHS ilaveli numune, c) 15 ml/l EHS ilaveli numune

Çizelge 6.4 EHS ve NP 10 ilaveli çinko kaplama, saf çinko kaplama ve SiC (182nm) ilaveli kaplama işlemlerinde kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları

Kaplama	Hull Cell cetveline göre akım yoğunlukları			
	4A	2A	1A	0,25A
	Kaplama kalınlıkları			
5 ml/l EHS ve 1ml/l NP10	11,43 μm	5,6 μm	3,13 μm	1,3 μm
10 ml/l EHS ve 1 ml/l NP10	11,26 μm	6,2 μm	4,33 μm	2,46 μm
15 ml/l EHS ve 1 ml/l NP10	8,45 μm	7,9 μm	4,4 μm	2,4 μm
Saf asitli çinko	10,93 μm	6,03 μm	3,6 μm	1,9 μm
1 g/l SiC (182 nm)	10,5 μm	4,8 μm	3,13 μm	1,26 μm



(a)

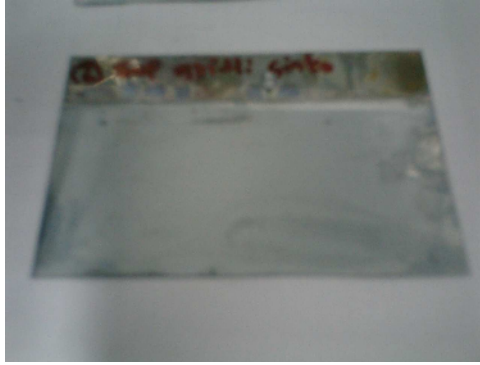


(b)

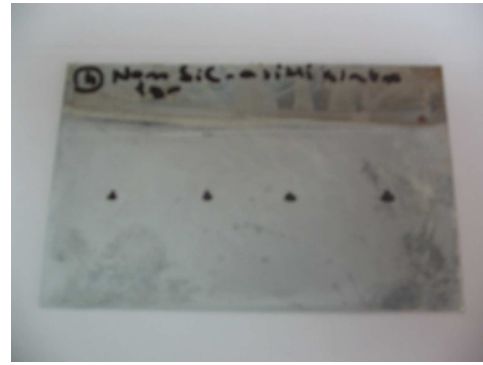


(c)

Şekil 6.9 (5,10 ve 15 ml/l) EHS ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) 5ml/l EHS ilaveli numune, b) 10 ml/l EHS ilaveli numune, c) 15 ml/l EHS ilaveli numune



(a)



(b)

Şekil 6.10 Saf çinko kaplama ve çinko kaplama banyosuna 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilavesiyle kaplanan numuneler: a) saf çinko kaplanan numune, b) 1 g/l SiC (182 nm) ilaveli numune



Şekil 6.11 Saf çinko kaplama ve çinko kaplama banyosuna 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) 1 g/l SiC (182 nm) ilaveli numune, b) saf çinko kaplanan numune

Şekil 6.9’da görüldüğü üzere banyodaki EHS miktarı arttıkça numunelerin korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. 182 nm boyutundaki SiC partikül ilaveli kaplamada 46 saatte korozyon saptanmamış olup (Şekil 6.11), 120. saatteki makro yapısı, şekil 6.12’de verilmiştir.



Şekil 6.12 SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplama tuz testi 120.saat makro yapısı

182 nm boyutunda SiC içeren kaplama banyosunda yapılan kaplamada daha uzun sürede pas görülmesinin, karıştırma dolayısıyla daha homojen kaplama olmasının etkisi sonucunda ya da SiC partiküllerin korozyon direncini iyileştirmesi ile olduğunu saptamak için Şekil 6.13’te makro yapıları verilen saf çinko ve SiC ilaveli her iki kaplamada da 1A akım, 10 dakika süre ile oda sıcaklığında elle karıştırma uygulanarak kaplanmıştır. Hull cell cetveline göre ölçülmüş numunelerin kaplama kalınlıkları, Çizelge 6.5’te verilmiştir.

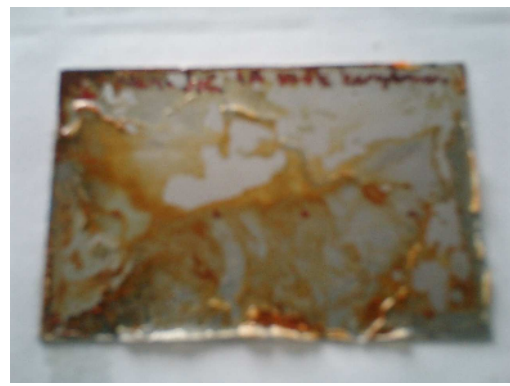
Makroyapı resimlerinden varılan sonuca göre; 182 nm boyutundaki SiC partikül ilaveli çinko kaplama ile saf çinko kaplama arasında gözle görülür derecede korozyon direnci açısından farka rastlanmamıştır (Şekil 6.13).

Çizelge 6.5 Saf çinko kaplama ve SiC (182nm) ilaveli kaplama işlemlerinde karıştırma uygulanarak kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları

Kaplama	Hull Cell cetveline göre akım yoğunlukları			
	4A	2A	1A	0,25A
	Kaplama kalınlıkları			
Saf asitli çinko	10,93 μm	6,03 μm	3,6 μm	1,9 μm
1 g/l SiC (182 nm)	10,5 μm	4,8 μm	3,13 μm	1,26 μm



(a) Saf çinko kaplama



(b) SiC (182 nm) ilaveli kaplama

Şekil 6.13 Saf asitli çinko ve SiC ilaveli çinko kaplama banyolarında 1 A akım, 10 min süre ile elle karıştırma kullanılarak kaplanan numunelerin tuz testi 90 saat sonrası makro yapıları

Ayrıca asitli çinko banyo tipleri olan amonyum klorürlü ve Potasyum klorürlü banyolarda 1 A akım ve 10 dakika süre ile karıştırma uygulamadan oda sıcaklığında kaplanan numunelerin korozyon direnci yönünden karşılaştırılması yapılmıştır. Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü banyo içerikleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü banyo bileşenleri

Potasyum klorürlü banyo bileşenleri	Konsantrasyonları (g/l)	Amonyum klorürlü banyo bileşenleri	Konsantrasyon (g/l)
KCl	200	NH ₄ Cl	200
ZnCl ₂	80	ZnCl ₂	80
H ₃ BO ₃	30		

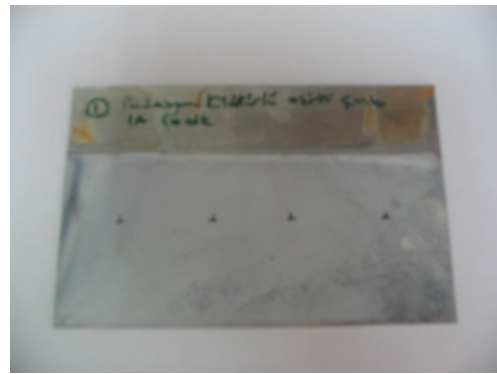
Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin kalınlıkları ölçülerek tuz testi kabine konmuştur. Kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları Çizelge 6.7’de, makro yapıları Şekil 6.14’te, tuz testi sonrası makro yapıları ise Şekil 6.15’te görülmektedir.

Çizelge 6.7 Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama işlemlerinde kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları

Kaplama	Hull Cell cetveline göre akım yoğunlukları			
	4A	2A	1A	0,25A
	Kaplama kalınlıkları			
Amonyum klorürlü çinko kaplama	10,03 μm	5,5 μm	3,57 μm	1,35 μm
Potasyum klorürlü çinko kaplama	12,96 μm	5,96 μm	3,76 μm	1,26 μm



(a) Amonyum klorürlü



(b) Potasyum klorürlü

Şekil 6.14 Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin makro yapıları: a)Amonyum klorürlü, b) Potasyum klorürlü



(a) Potasyum klorürlü



(b) Amonyum klorürlü

Şekil 6.15 Amonyum klorürlü ve potasyum klorürlü çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) potasyum klorürlü asitli çinko banyosunda kaplanan numune, b) amonyum klorürlü asitli çinko banyosunda kaplanan numune

Şekil 6.15'teki makroyapı resimlerinden amonyum klorürlü asitli çinko kaplama banyosunda kaplanan numunenin korozyon direncinin, potasyum klorürlü asitli çinko kaplama banyosunda kaplanan numunenin korozyon direncinden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Amonyum klorürlü asitli çinko banyosunun sanayi kullanımında arıtma işleminin zor olması nedeniyle çalışmadaki deneylerde potasyum klorürlü kaplama banyosu kullanılmıştır.

Çalışmanın esasını teşkil eden deneylerde kullanılmak üzere yapılan ön çalışmalar sonucunda; tuz püskürtme testi makroyapı resimlerinden hareketle asitli çinko kaplama banyosuna EHS organik ilavesinin kaplamanın korozyon direncinde artış sağladığı (Şekil 6.9), kaplama banyosundaki EHS miktarının artmasının kaplamanın korozyon direncini artırdığı sonuçlarına ulaşılmış olup SiC-Zn ve saf Zn kaplamalar için yapılan ön deney sonucunda makroyapı resimlerinden SiC'ün kaplama banyosuna ilavesinin korozyon direncinde artışa neden olmadığı gözlenmiştir (Şekil 6.13).

6.4 SiC-Zn Elektrolitik Kompozit Kaplama Deneyleri

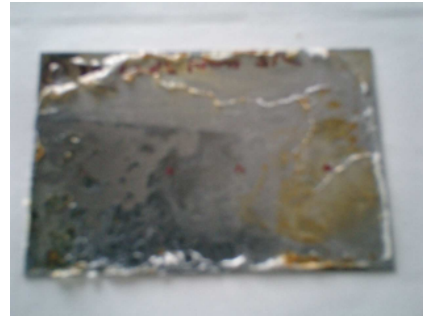
1 g/l 182 nm boyutundaki SiC partikül ilaveli çinko kaplama banyosunda 25⁰C'de süre artırılarak 1A, 20 dakika ve 25⁰C'de akım artırılarak 2A, 10 dakika ve sıcaklık artırarak 50⁰C'de 1A, 10 dakika parametreleri ile elle karıştırma uygulanarak numuneler kaplanmış olup kalınlıkları ölçülmüş ve tuz testi kabinine konulmuştur. Kaplama esnasında 182 nm boyutundaki partiküllerin yığılmasının (aglomere olması) önlenmesi için kaplama banyosu karıştırılmıştır. Şekil 6.16'da kaplanan numunelerin tuz testinden 90 saat sonraki makroyapıları görülmektedir. Kaplama kalınlıkları Çizelge 6.8'de görülmektedir.

Çizelge 6.8 SiC (182nm) partikül ilaveli çinko kaplama işleminde farklı akım, süre ve sıcaklıklarda kaplanan numunelerin hull cell cetveli ile tespit edilen akım yoğunluklarındaki kaplama kalınlıkları

Kaplama	Hull Cell cetveline göre akım yoğunlukları			
	4A	2A	1A	0,25A
	Kaplama kalınlıkları			
1 A, 20 min	15,9 μm	10,7 μm	6,99 μm	0,66 μm
1 A, 10 min, 25 $^{\circ}\text{C}$	9,34 μm	5,94 μm	3,91 μm	0,87 μm
1 A, 10 min, 50 $^{\circ}\text{C}$	10,6 μm	5,94 μm	3,15 μm	1,78 μm
Kaplama	Hull Cell cetveline göre akım yoğunlukları			
	8A	4A	2A	0,5A
	Kaplama kalınlıkları			
2 A, 10 min	23,3 μm	12,3 μm	6,31 μm	2,6 μm



1 A, 20 min SiC (182 nm)



2 A, 10 min SiC (182 nm)



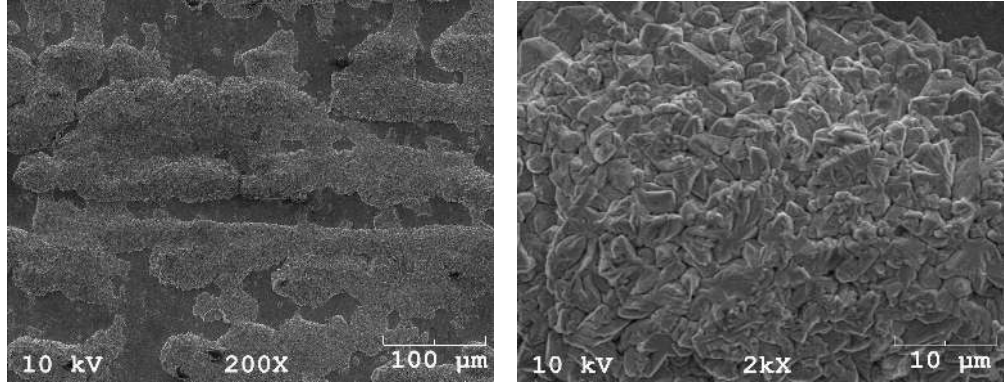
25 $^{\circ}\text{C}$ SiC (182 nm)



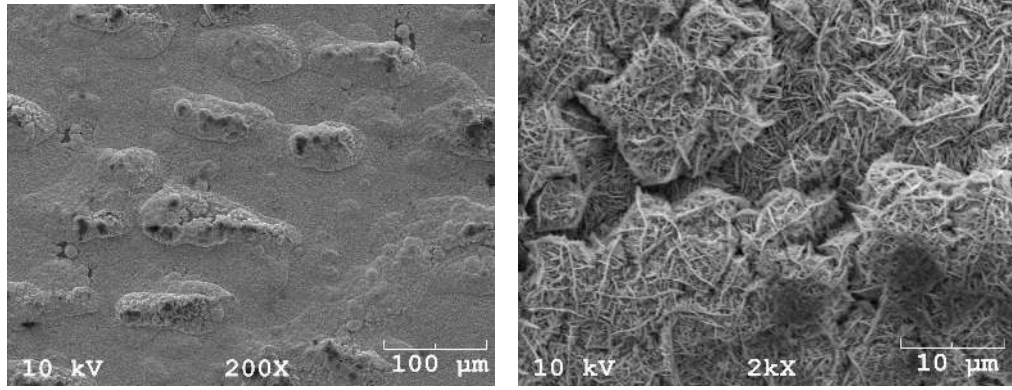
50 $^{\circ}\text{C}$ SiC (182 nm)

Şekil 6.16 1A ve 20 min, 2A ve 10 min, 1A,10 min ve 25 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ de SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplama banyolarında kaplanan numunelerin tuz testi sonrası resimleri (90 saat)

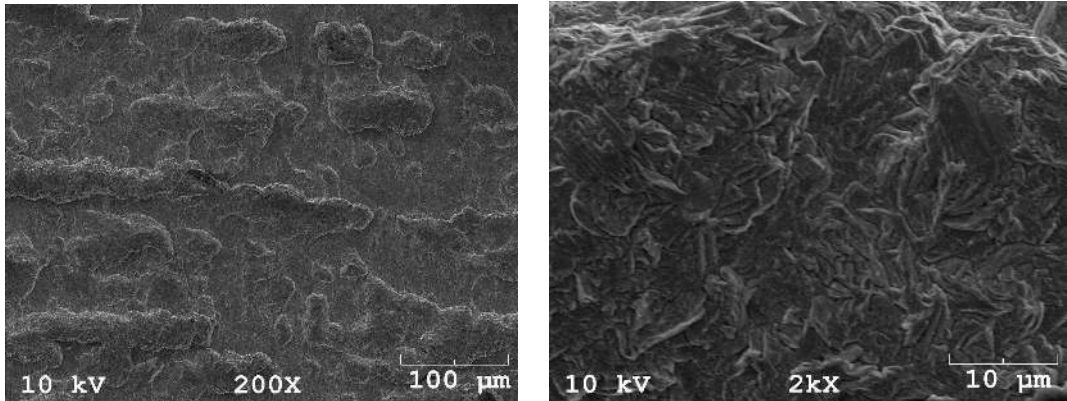
1,5 A ve 10 dakika parametreleri ile organik ilavesiz SiC-Zn (182 nm SiC), organik ilavesiz saf çinko, organik ilaveli (EHS+NP10) SiC-Zn (182 nm SiC), organik ilaveli (EHS+NP10) saf çinko kaplamalar çift taraflı kaplanmış olup, %3,5 NaCl çözeltisinde ağırlık kaybı testine 360 saat maruz bırakılmıştır. Ağırlık kaybı testi öncesi ve sonrası plakaların SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.17’de saf çinko organik ilavesiz kaplamanın SEM görüntüleri, Şekil 6.18’de saf çinko organik ilaveli kaplamanın SEM görüntüleri, Şekil 6.19’da organiksiz SiC partikül ilaveli çinko kaplamanın SEM görüntüleri, Şekil 6.20’de organikli SiC partikül ilaveli çinko kaplamanın SEM görüntüleri verilmiştir.



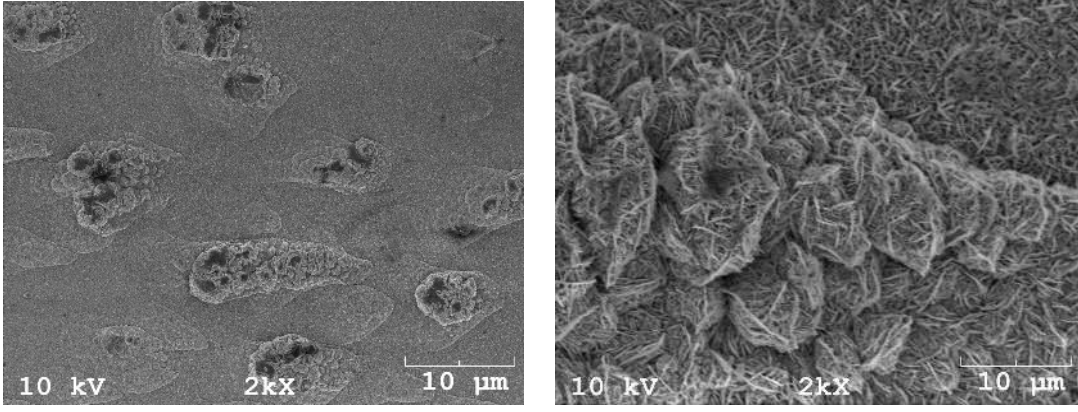
Şekil 6.17 Saf organik ilavesiz çinko kaplanan numune SEM görüntüleri



Şekil 6.18 Saf çinko organik ilaveli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10) kaplanan numune SEM görüntüleri

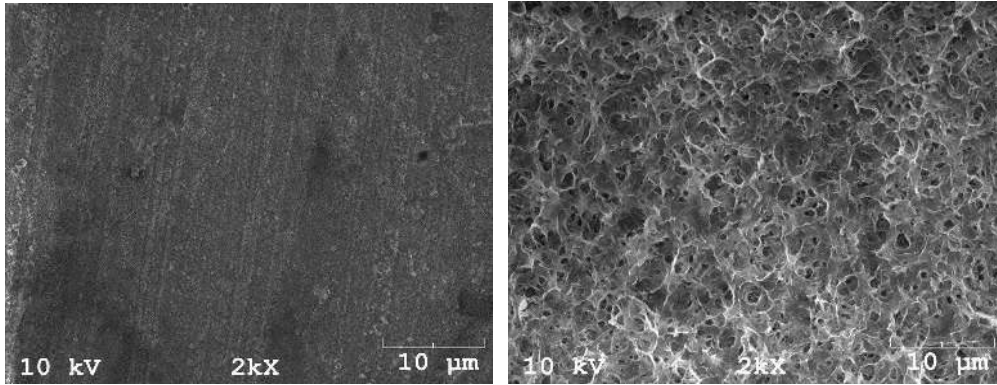


Şekil 6.19 Organiksiz, SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numune SEM görüntüleri

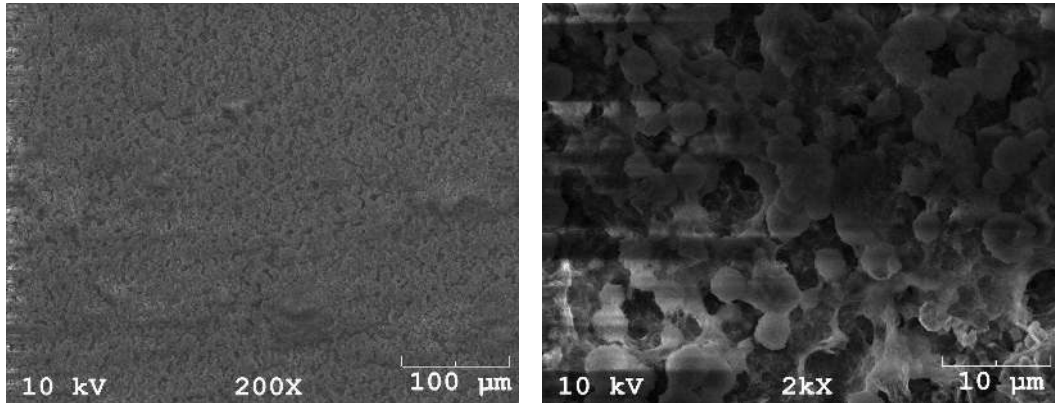


Şekil 6.20 Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numune SEM görüntüleri

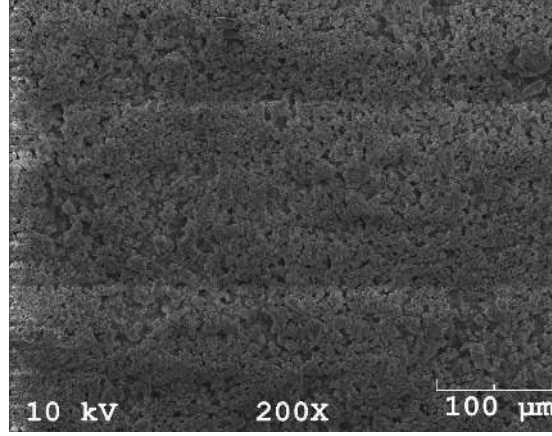
Şekil 6.21’de organik ilavesiz saf çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.22’de organik ilaveli saf çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.23’te organiksiz SiC partikül ilaveli çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.24’te organikli SiC partikül ilaveli çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri verilmiştir.



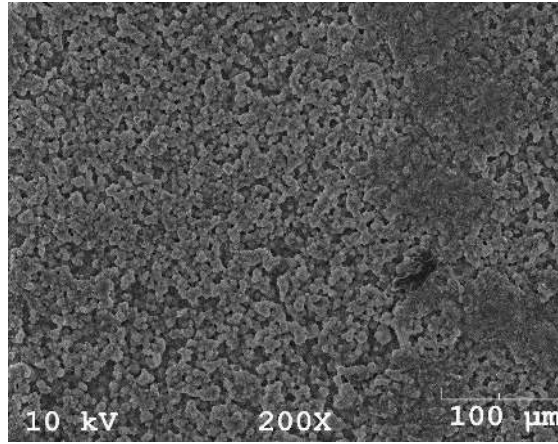
Şekil 6.21 Saf organik ilavesiz çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.22 Saf çinko organik ilaveli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10) kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.23 Organiksiz, SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.24 Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri

Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplamanın SEM-EDS grafiği ve değerleri Ek-A'da verilmiştir.

Ayrıca, SiC (182 nm) partikül miktarında artışın korozyona etkisini gözlemek amacıyla, organiksiz 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplama ve organiksiz 4 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplama elle karıştırma uygulanarak kaplanmış ve ASTM B117 standardına uygun tuz püskürtme testine bırakılmıştır. Şekil 6.25'te 4 g/l ve 1 g/l SiC partikül ilaveli çinko kaplamaların tuz testi 48.saat makro yapıları, Şekil 6.26'da 4 g/l ve 1 g/l SiC partikül ilaveli çinko kaplamaların tuz testi 120.saat makro yapıları görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.25 4 g/l ve 1g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplamaların ASTM B117 standardına göre yapılan tuz testi 48. saat makro yapıları: a) 4 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama, b) 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama



(a)



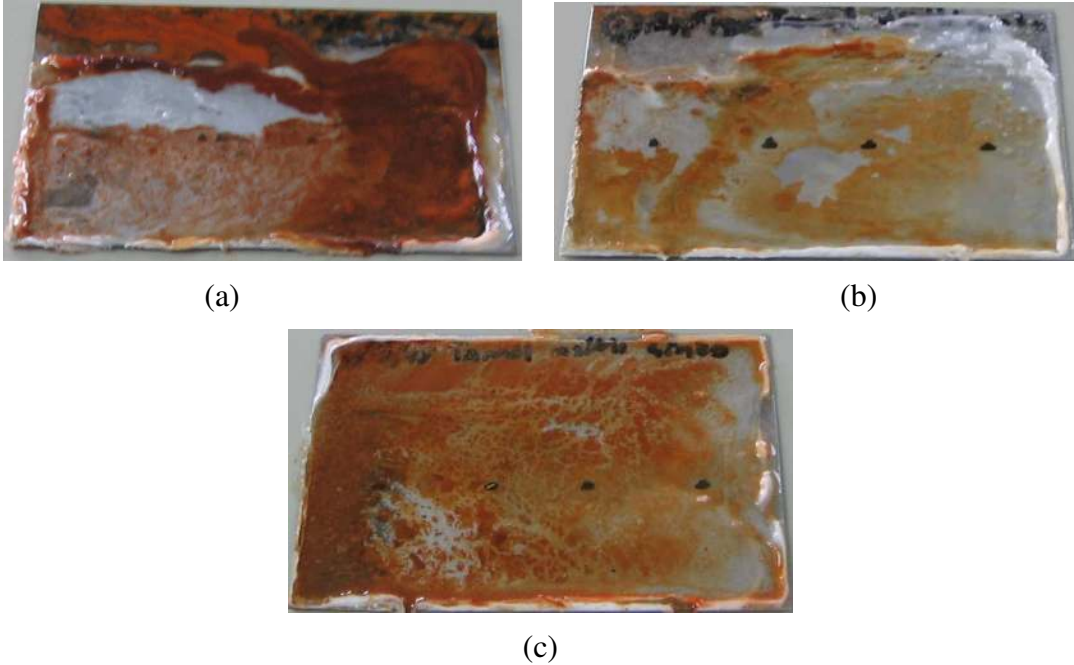
(b)

Şekil 6.26 4 g/l ve 1g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplamaların ASTM B117 standardına göre yapılan tuz testi 120. saat makro yapıları: a) 4 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama, b) 1 g/l SiC (182 nm) partikül ilaveli kaplama

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

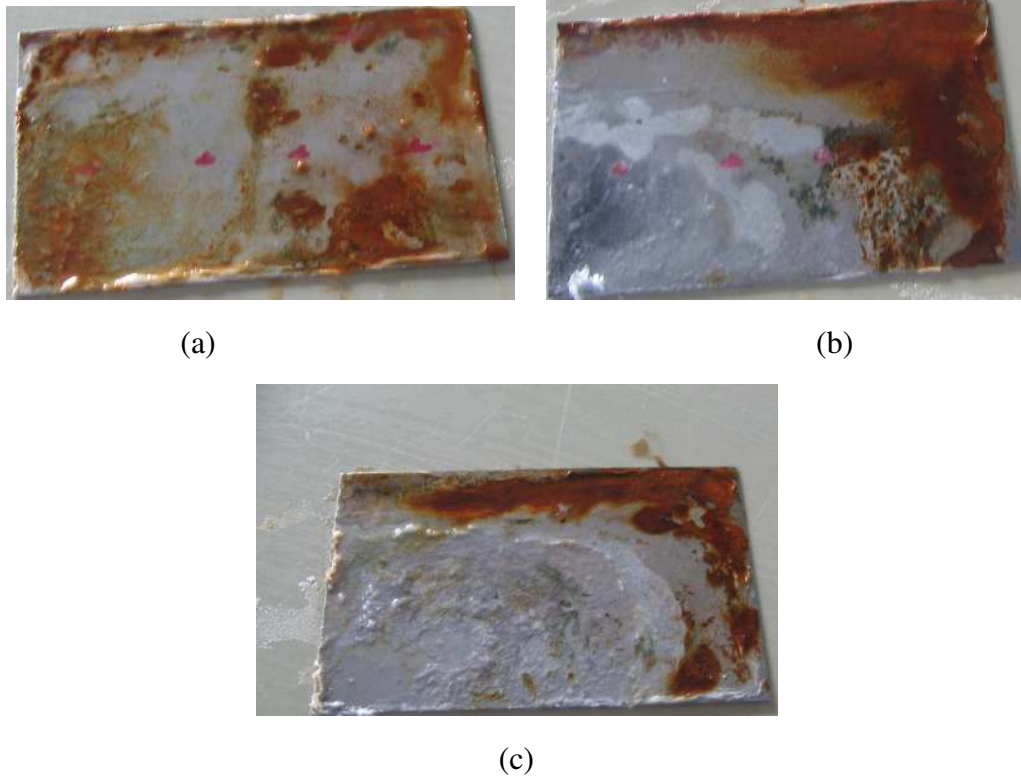
Yapılan deneyler kapsamında, kullanılan organiklerden sırasıyla 5, 10, 15 g/l Tamol ve 1 ml/l NP10 organiklerinin asitli çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin ASTM B117 standardına göre alınan tuz testi sonuçlarından max. 10 g/l Tamol (1 ml/l NP10 ile birlikte) ilaveli çinko kaplamanın korozyon direncinin 5 ve 15 g/l Tamol (1 ml/l NP10 ile birlikte) ilaveli çinko kaplamaların korozyon direncinden daha iyi olduğu 6. Bölümde verilen Şekil 6.7’de gözlenmiştir.



Şekil 6.7 (5,10 ve 15 g/l) Tamol ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 43 saat sonraki makro yapıları: a) 5g/l Tamol ilaveli numune, b) 10 g/l Tamol ilaveli numune, c) 15g/l Tamol ilaveli numune

İkinci aşamada, sırasıyla 5, 10, 15 ml/l EHS ve 1 ml/l NP10 organiklerinin eklendiği asitli çinko kaplama banyolarında kaplanan numuneler tuz testine tabi tutulmuştur. Elde edilen

sonuçlara göre EHS miktarının artmasının korozyon direncini artırdığı 6.Bölümde verilen Şekil 6.9’da gözlenmiştir.



Şekil 6.9 (5,10 ve 15 ml/l) EHS ve 1 ml/l NP10 çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunelerin tuz püskürtme testi 46 saat sonraki makro yapıları: a) 5ml/l EHS ilaveli numune, b) 10 ml/l EHS ilaveli numune, c) 15 ml/l EHS ilaveli numune

182 nm tane boyutundaki SiC partikülün çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplanan numunenin ilk aşamada saf çinko kaplanan numuneye oranla korozyon direncinin daha iyi olduğu gözlenmiş fakat bunun 182 nm boyutlu SiC partikül ilaveli kaplama yapılırken partikül yığılmasını (aglomerasyonu) engellemek için karıştırma uygulanması sonucu daha homojen bir kaplama oluşmasından kaynaklandığı, her iki kaplamanın yapılmasında karıştırma uygulandığı ve korozyon açısından tekrar karşılaştırıldığı diğer çalışmada görülmüştür. SiC partikülün asitli çinko kaplama banyosuna ilavesinin kaplamanın korozyon direncine etkisinin saf çinko kaplamayla karşılaştırıldığında önemli bir fark yaratmadığı 6.Bölümde verilen Şekil 6.13’te gözlenmiştir.



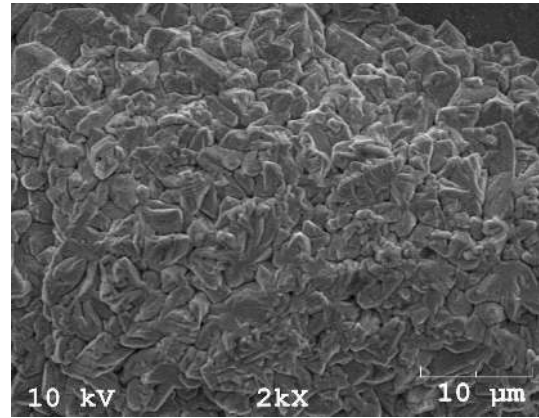
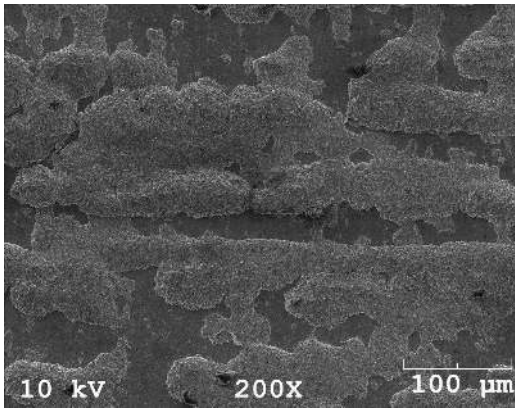
(a) Saf çinko kaplama



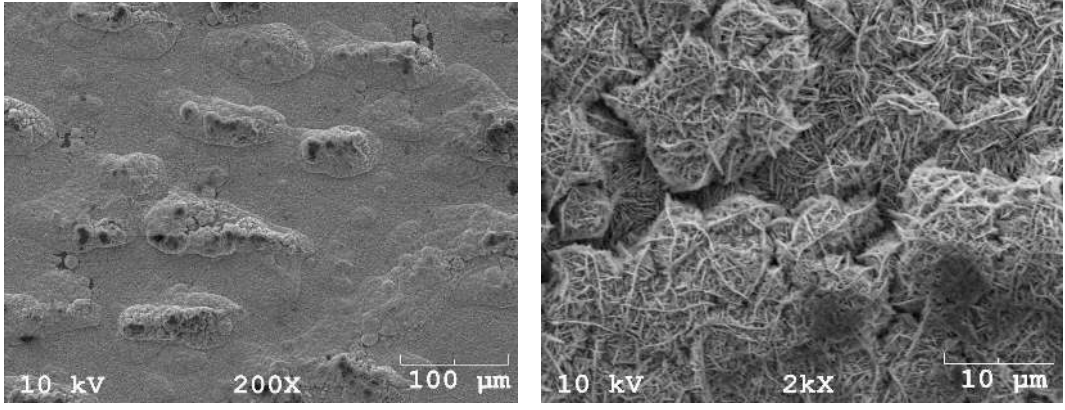
(b) SiC (182 nm) ilaveli kaplama

Şekil 6.13 Saf asitli çinko ve SiC ilaveli çinko kaplama banyolarında 1 A akım, 10 min süre ile elle karıştırma kullanılarak kaplanan numunelerin tuz testi 90 saat sonrası makro yapıları

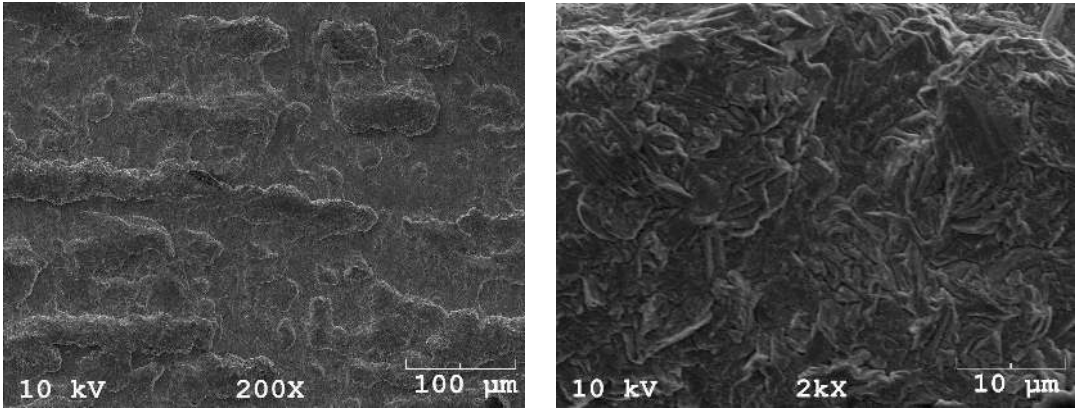
1,5 A ve 10 dakika parametreleri ile organik ilavesiz SiC-Zn (182 nm SiC), organik ilavesiz saf çinko, organik ilaveli (EHS+NP10) SiC-Zn (182 nm SiC), organik ilaveli (EHS+NP10) saf çinko kaplamalar kaplanmış olup, %3,5 NaCl çözeltisinde ağırlık kaybı testine 360 saat maruz bırakılmıştır. Ağırlık kaybı testi öncesi ve sonrası plakaların SEM görüntüleri alınmıştır. 6.Bölümde verilen Şekil 6.17’de saf çinko organik ilavesiz kaplamanın SEM görüntüleri, Şekil 6.18’de saf çinko organik ilaveli kaplamanın SEM görüntüleri, Şekil 6.19’da organiksiz SiC ilaveli çinko kaplamanın SEM görüntüleri, Şekil 6.20’de organikli SiC ilaveli çinko kaplamanın SEM görüntüleri aşağıda görülmektedir.



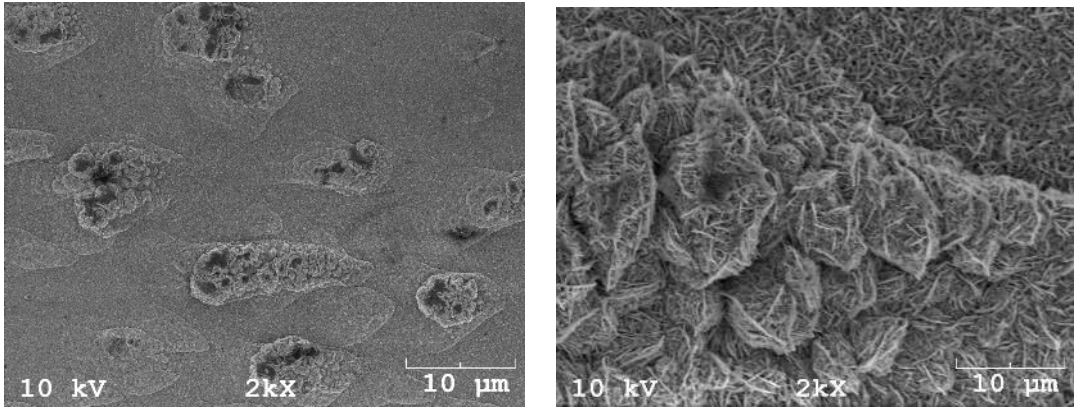
Şekil 6.17 Saf organik ilavesiz çinko kaplanan numune SEM görüntüleri



Şekil 6.18 Saf çinko organik ilaveli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10) kaplanan numune SEM görüntüleri

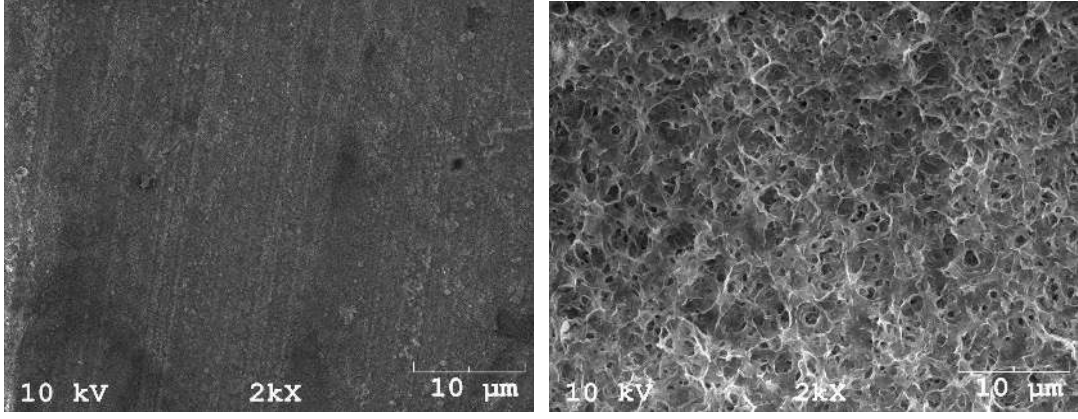


Şekil 6.19 Organiksiz, SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numune SEM görüntüleri

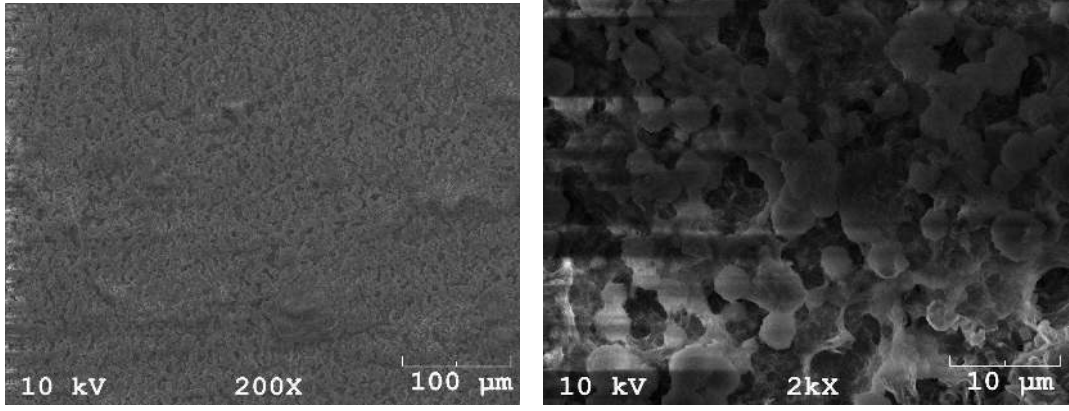


Şekil 6.20 Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numune SEM görüntüleri

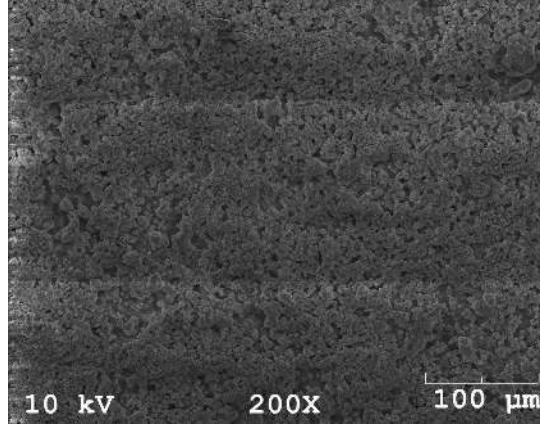
6.Bölümde verilen Şekil 6.21’de organik ilavesiz saf çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.22’de organik ilaveli saf çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.23’te organiksiz SiC ilaveli çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri, Şekil 6.24’te organikli SiC ilaveli çinko kaplamanın ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri aşağıda görülmektedir.



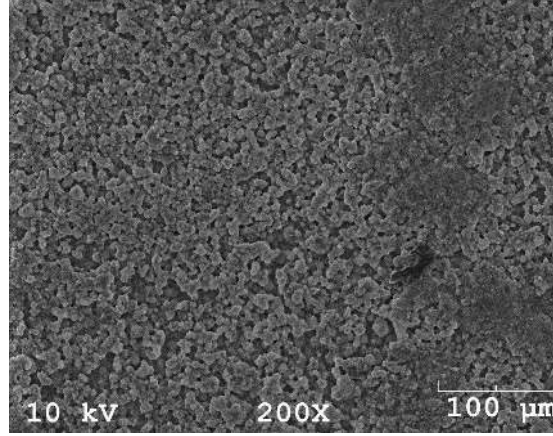
Şekil 6.21 Saf organik ilavesiz çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.22 Saf çinko organik ilaveli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10) kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.23 Organiksiz, SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.24 Organikli (15 ml/l EHS ve 1ml/l NP10), SiC (182 nm) partikül ilaveli çinko kaplanan numunenin korozyon ağırlık kaybı testi sonrası SEM görüntüleri

SEM görüntülerine bakıldığında asitli çinko kaplama banyosuna EHS organik ve NP10 yüzey aktif malzeme ilavesiyle kaplanan numunelerin yüzeyleri saf çinko kaplama yapılan numunelerin yüzeylerine göre lifsi bir yapıda olduğu ve daha ince taneli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

Yapılan literatür çalışmasında, nano SiC'ün nikel kaplamanın, nano TiO₂'in çinko kaplamanın korozyon direncini önemli oranda artırdığı görülmüş, burada korozyon direncinin artması amaç olduğundan SiC'ün çinko kaplamaya girmediği SEM-EDS sonuçlarıyla da görülmüştür (Ek-A).

SiC'ün çinko kaplama bünyesine girmesi için sıcaklık, akım, miktar ve organik ilavesi (EHS+NP10) gibi çalışmalar yapılmış fakat korozyon direncinde gözle görülür bir artış sağlanamamıştır.

Asitli çinko kaplama banyosuna Tamol ve EHS organiklerinin ilavesinin ve banyodaki konsantrasyon değişimlerinin kaplamanın korozyon direncine etkisinin araştırıldığı çalışmada; 182 nm boyutundaki SiC partikül ilaveli asitli çinko kaplama banyosunda kaplanan numuneler ve saf çinko kaplama banyosunda kaplanan numunelerin korozyon direnci ASTM B117 standardına göre yapılan tuz püskürtme testi sonucu çekilen makroyapı resimlerinden hareketle karşılaştırılmış ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

1. Tamol ve EHS organikleri ve NP10 yüzey aktif malzeme ilaveli banyolarda kaplanan numunelerin korozyon dirençlerinin karşılaştırılmasında tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimlerinde EHS ve NP10 ilaveli kaplama banyolarında kaplanan numunelerin korozyon direncinde artış gözlemlendiği ve EHS'nin kaplama banyosundaki konsantrasyonunun artışıyla korozyon direncinin arttığı sonucuna varılmıştır. Kaplama yapılan yüzeyde metal birikiminin daha homojen olması ve dekoratif açıdan daha parlak

ve düzgün bir yüzey elde etmek için kaplama banyosuna organik ve yüzey aktif malzemeler ilave edildiği bilinmektedir.

2. Yapılan tuz püskürtme testi sonrasında çekilen makroyapı resimleri incelendiğinde; amonyum klorürlü kaplama banyosunda kaplanan numunenin korozyon direncinin potasyum klorürlü asitli çinko kaplama banyosunda kaplanan numuneye göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.
3. Aynı kaplama parametrelerinde; 182 nm boyutunda SiC partikül ilaveli asitli çinko kaplama banyosunda kaplanan numuneler ile saf asitli çinko kaplama banyosunda kaplanan numuneler, tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimlerinden karşılaştırılmış, korozyon direncinde artışa rastlanmamıştır.
4. SiC-Zn kaplama deneylerinde 182 nm boyutundaki SiC partiküllerin asitli çinko kaplama banyosuna ilavesiyle kaplama işleminde sıcaklık, akım, kaplama banyosuna ilave edilen SiC partikül miktarı parametrelerinin değişmesinin kaplamaların korozyon direncine etkisi tuz püskürtme testi sonrası çekilen makroyapı resimlerinden gözlenmiş olup, kaplamaların korozyon direncinde gözle görülür bir fark görülmemiştir.

Yapılan literatür çalışmasında, nano SiC'ün nikel kaplamanın, nano TiO₂'in çinko kaplamanın korozyon direncini önemli oranda artırdığı görülmüş, burada korozyon direncinin artması amaç olduğundan SiC'ün çinko kaplamaya girmediği SEM-EDS sonuçlarıyla da görülmüştür. Çalışmada kullanılan SiC partikül boyutunun (182 nm), literatürde yapılmış nikel kaplama çalışmalarında (Lekka vd. [7], Vaezi vd. [8], Benea vd. [9], Praveen vd. [11]) kullanılan SiC partikül boyutundan (20 nm-50 nm) çok büyük olmasının ve kaplama esnasında ultrasonik karıştırma uygulanmamasının, kaplama bünyesinde SiC'e rastlanmamasının nedenleri olduğu düşünülmektedir.

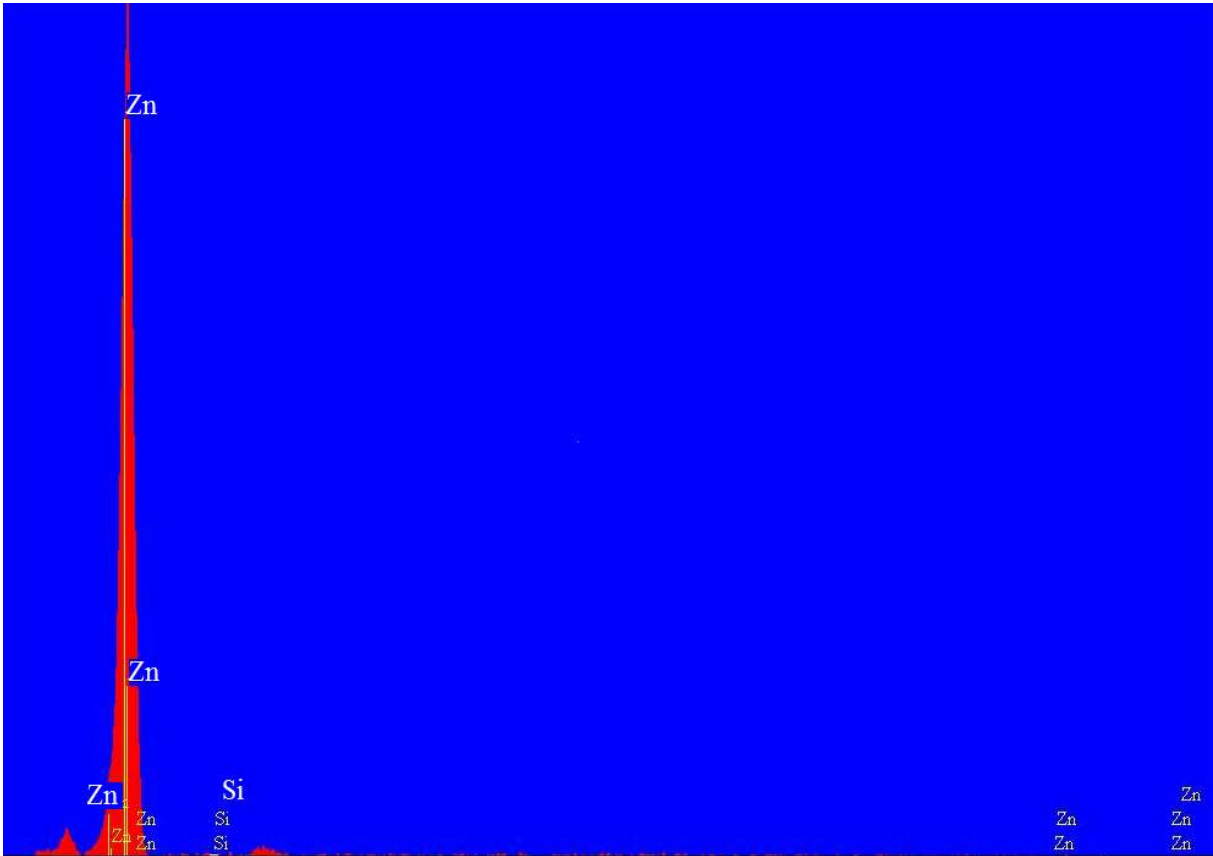
KAYNAKLAR

- [1] Türkiye Korozyon Derneği, Korozyon ve Önemi, <http://www.korozyon.dernegi.org.tr/tr/>, 18 Şubat 2011.
- [2] Çakır, A., (1990). Metalik Korozyon İlkeleri ve Kontrolü, T.M.M.O.B., Makine Mühendisleri Odası, Yayın No: 131, Bileşim Matbaacılık, Ankara.
- [3] Demircan, M., (2008). Elektrolitik Kaplamada Organometalik Malzemelerin Kaplama Verimliliğine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [4] Alp, A., Arıkan, M.M., Aslanoğlu, Z., Çelik, E., Elkoca, O., Erdem, G., Karakaş, Y., Kılıç, Y., Koç, A.M., Mahmutoğlu, M.Z., Özbek, İ., Savaş, G., Soykan, H.Ş. ve Üstel, F., (2006). Çelik Yüzeylerin Kaplanması, Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, Ereğli.
- [5] Heidari, G., Tavakoli, H. ve Mousavi Khoie, S.M., (2010). “Nano SiC-Nickel Composite Coatings from a Sulfamat Bath Using Direct Current and Pulsed Direct Current”, Journal of Materials Engineering and Performance, 19(8): 1183-1188.
- [6] Çelik, K., (2006). Elektrolitik Çinko Kaplama ve İşletme Parametrelerinin Kaplama Kalitesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [7] Lekka, M., Kouloumbi, N., Gajo, M. ve Bonora, P.L., (2005). “Corrosion and Wear Resistant Electrodeposited Composite Coatings”, Electrochimica Acta, 50: 4551-4556.
- [8] Vaezi, M.R., Sadrnezhaad, S.K. ve Nikzad, L., (2007). “Electrodeposition of Ni-SiC Nano-Composite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Resistance and Electroplating Characteristics”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 315: 176-182.
- [9] Benea, L., Bonora, P.L., Borello, A. ve Martelli, S., (2002). “Wear Corrosion Properties of Nano-Structured SiC-Nickel Composite Coatings Obtained by Electroplating”, Wear, 249: 995-1003.
- [10] Yao, Y., Yao, S., Zhang, L. ve Wang, H., (2007). “Electrodeposition and Mechanical and Corrosion Resistance Properties of Ni-W/SiC Nanocomposite Coatings”, Materials Letters, 61: 67-70.
- [11] Praveen, B.M. ve Venkatesha, T.V., (2008). “Electrodeposition and Properties of Zn-Nanosized TiO₂ Composite Coatings”, Applied Surface Science, 254: 2418-2424.

- [12] Tolumoye, J.T. ve Wilcox, G.D., (2006). "Behaviour of Zn-SiO₂ Electrodeposition In The Presence of N,N-Dimethyldodecylamine", Surface & Coatings Technology, 200: 5921-5930.
- [13] Doruk, M., (1972). Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri, O.D.T.Ü Yayını, Yayın No:42, Güzel İstanbul Matbaası, Ankara, 1-12.
- [14] Yüksel, M., (2003). Malzeme Bilgisi, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Yayın No:271/2, Ankara, 243-257.
- [15] Küçükyıldırım, B.O., (2006). Ortodontik Tellerin Farklı Ortamlardaki Korozyon Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] Akdoğan Eker, A., (2009). Makine Malzemelerinde Korozyon ve Yüzeysel Koruma, Yüksek Lisans Ders Notu, Yıldız Teknik Ü., İstanbul.
- [17] Gromicko, N. ve London, R., Galvanic Corrosion, www.nachi.org/galvanic-corrosion.htm, 21 Şubat 2011.
- [18] Roberts, C.C., Water Pipe Leakage From Erosion-Corrosion, www.croberts.com/erosion-corrosion.htm, 21 Şubat 2011.
- [19] Kopeliovich, D., Crevice Corrosion, http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion, 21 Şubat 2011.
- [20] Britton, J., (1998), New Paint Preservation Technologies for Offshore & Marine Equipment, <http://www.stoprust.com/30-marine-paint-preservation.htm>, 20 Şubat 2011.
- [21] The Multimedia Corrosion Guide, Selective Corrosion, http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_selective_gb.htm, 21 Şubat 2011.
- [22] Corrosion Doctors, Intergranular Corrosion, <http://corrosion-doctors.org/Forms-intergranular/intergranular.htm>, 19 Şubat 2011.
- [23] Cli Houston Corrosion and Materials Technology, Stress Corrosion Cracking, <http://www.clihouston.com/knowledge-base/stress-corrosion-cracking.html>, 21 Şubat 2011.
- [24] Verink, E.D., (2000). "Designing to Prevent Corrosion", 98-107; Derleyen: Revie, R.E., (2000). Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., Canada.
- [25] Yalçın, H. ve Koç, T., (1998). Mühendisler İçin Korozyon, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, 3-44, 4-2.
- [26] Pro-Tek Mühendislik Firması Sitesi, Korozyon ve Katodik Koruma, <http://www.protek-korozyon.com/korozyon.htm>, 19 Şubat 2011.
- [27] Dere Metalurji, Ark Sprey Kaplama, <http://www.deremetalurji.com/kaplama.asp>, 20 Şubat 2011.

- [28] Kermetico Firması Sitesi, Thermal Spray Coating Services and Equipment, <http://www.kermetico.com>, 16 Şubat 2011.
- [29] Pierson, H.O., (1994). “Chemical Vapor Deposition of Nonsemiconductor Materials”, ; Derleyen: , (1994). ASM Metals Handbook, Vol. 5, ASM International, United States of America.
- [30] Wikipedia, Chemical Vapor Deposition, http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition, 11 Şubat 2011.
- [31] Elkoca, O., (1998). Sıcak Daldırmayla Galvanizlemede Çelik Yüzey Özelliklerinin Kaplama Davranışlarına Etkisi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Tübitak Nanoteknoloji Strateji Grubu, (2004). Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi, Ankara, 4.
- [33] Çıracı, S., Özbay, E., Gülseren, O., Demir, H.V., Bayındır , M., Oral, A., Senger, T., Aydın, A., Dana, A., (2005). Yeni Ufuklar, Türkiye’de Nanoteknoloji, Bilim ve Teknik Dergisi Ağustos Sayısı, 6.
- [34] Bozkaya, Y., (2006). Nanoteknoloji ve Uygulamaları Sunumu, Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimi, Eskişehir.
- [35] Kayır, Y.Z. ve Baççıl, E.G., (2010). “Nanoteknoloji Nedir? ”, 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 11-13 Kasım 2010, İstanbul.
- [36] Gürmen, S. ve Ebin, B., “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1”, Metalurji Dergisi, 150.Sayı, 31.
- [37] Galvanoteknik Yüzey İşlemler, Hull Cell Cihazı ile Galvano Banyoları Kontrol Deneyleri, <http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/HullCell01.pdf>, 23 Ocak 2011.
- [38] Erdener Kimya Firma Sitesi, Hull Cell Skalası, http://www.erdenerkimya.com/v2/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=110, 22 Şubat 2011.

SEM-EDS GRAFİĞİ VE DEĞERLERİ



El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc
Si	Ka	0.48	0.136	0.569	0.245 wt.%
Zn	Ka	0.27	0.102	99.431	99.755 wt.%
				100.000	100.000 wt.% Total
kV 10.0					
Takeoff Angle 25.0°					
Elapsed Livetime 102.6					

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa UYANIK
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.02.1984 / Ankara
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mustafa_uyanik@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Makine Müh.- İmal Usulleri	Yıldız Teknik Üniversitesi	Devam ediyor
Lisans	Makine Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lise		Fatih Pertevniyal Anadolu Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İş Müfettişi