

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elvan ARAZ

**YÜKSEK KARBONLU ÇELİK TELLERİN SOĞUK
DEFORMASYONU ÖNCESİNDE STEARAT
KAPLAMANIN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK KARBONLU ÇELİK TELLERİN SOĞUK DEFORMASYONU
ÖNCESİNDE STEARAT KAPLAMANIN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Elvan ARAZ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2022, Sayfa 63
Jüri : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Doç. Dr. Murat FARSAK
: Dr. Öğr. Üyesi Gökmen SİĞİRCİK

Son yıllarda özellikle demir çelik sektöründe metal yüzey işlemler ile alakalı çalışmalar önemli hale gelmiştir. Yapılan fosfat kaplamaların yerine alternatif olarak yapılan kaplamalar çevre, maliyet ve iş yükü azaltılması açısından önem kazanmıştır. Bu çalışmada fosfat kaplama yerine alternatif kaplama olarak sodyum stearat çalışılmıştır.

Çalışmamızda, sodyum stearat ve çinko fosfat kaplamanın korozyona korozyon dayanımı araştırılmıştır ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. %3,5 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak her iki kaplamanın korozyon dirençleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen verilerden sodyum stearat kaplama %3,5 NaCl çözeltisinde çeliğin korozyonunu önlemiştir. Kaplama süresinin artması ile çelik elektrot yüzeyinde kaplama miktarı artmıştır ve bununla birlikte korozyon direncinde artış olmuştur. %3.5 NaCl içinde kaplanmamış elektrotun polarizasyon direnci 1010 ohm iken çinko fosfat kaplamada 4200 ohm ve sodyum stearat kaplamada 4300 ohm olarak ölçülmüştür. Sodyum stearat kaplamanın ticari olarak uygulanan fosfat kaplama gibi korozyona karşı etkin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, fosfat kaplama, yüksek karbonlu çelik, sodyum stearat kaplama

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEARATE COATING BEFORE COLD DEFORMATION OF HIGH CARBON STEEL WIRES

Elvan ARAZ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2022, Pages:63
Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Assoc. Prof. Murat FARSAK
: Assist. Prof. Gökmen SİĞIRCIK

In recent years, studies related to metal surface treatments have become important, especially in the iron and steel industry. Coatings made as an alternative to the phosphate coatings have gained importance in terms of reducing the environment, cost and workload. In this study, sodium stearate was studied as an alternative coating instead of phosphate coating.

In this study, the corrosion resistance of sodium stearate and zinc phosphate coating was investigated and the results were compared. The corrosion resistances of both coatings were determined using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5% NaCl solution. From the data obtained as a result of the study, it was observed that the sodium stearate coating prevented the corrosion of steel in 3.5% NaCl solution. With the increase of the coating time, the amount of coating on the steel electrode surface increased and there was an increase in corrosion resistance. While the polarization resistance of the uncoated electrode in 3.5% NaCl was 1010 ohm; It was measured as 4200 ohms in zinc phosphate coating and 4300 ohms in sodium stearate coating. The sodium stearate coating was found to be as effective against corrosion as the commercially applied phosphate coating.

Keywords: Corrosion, phosphate coating, high carbon steel, sodium stearate coating

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Son yıllarda farklı sektörlerde farklı alanlarda kullanılan metal mazlemelerin korozyon uğraması sonucu sektörlerin kulanılan malzemelerin muadilini aramaları ve ekonomik olarak da sektörlere etkisi olduğu görülmektedir. Bilimsel çalışmalar korozyona uğrayağan malzemeleir korozyon dayanımını arttırma yönündedir. Korozyon direnci arttırma çalışmalarından biri olan fosfat kaplama endüstrisinde kulanılan malzemelerin korozyon direncini arttırmasının yanında dezavantajlara sahiptir. Maddi olarak dezavantajı olmasının yanında proses gereği insan sağlığı ve çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu çalışmada ise yüksek karbonlu çelik mazlemelerde kulanılan çinko fosfat kaplama yerine kulanılabilecek olan sodyum stearat kaplama çözeltisi ile çelik elektrotun farklı sürelerde (3, 5 ve 10dakika) kaplaması yapılmıştır. En homojen kaplamanın yapıldığı sıcaklık ise 70°C olarak belirlenmiş ve 70°C sıcaklıkta çalışılmıştır. E_{ocp} -Akım eğrileri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi'nde elde edilen Nyquist eğirlerinde kaplanmamış elektrotun polarizasyon direnci 1010 ohm olarak ölçülmüştür. Çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların artan kaplama süreleri ile polarizasyon dirençleri artmıştır. 3 dakika kaplama da çinko fosfat ve sodyum stearat kaplamanın polarizasyon dirençleri 2300ohm ve 1880 ohm iken 5 dakikada 2520 ohm ile 3000ohm olarak ölçülmüştür. Akım-potansiyel eğirlerinde kaplanmamış elektrotun korozyon potansiyeli $\sim -0,630$ V olarak ölçülmüştür. 5 dakika kaplama süresi ile çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların korozyon potansiyellerinin anodik yönde kayarak yüzey koruyucu özelliklerinin arttığı görülmüştür. Çinko fosfat kaplı elektrot korozyon potansiyeli $\sim -0,540$ V sodyum stearat kaplı elektrotun korozyon potansiyeli ise 30mV daha pozitif değere kayarak $-0,600$ V'tur.

Sodyum stearat kaplamanın fosfat kaplama ile yaklaşık oranlarda korozyona karşı direnç gösterdiği görülmüştür.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilimsel tecrübeleri ile bana yol gösteren, eğitim süresi boyunca yardımlarını hiç esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam, Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ 'a sunduğu tüm bilgi, deneyim ve aydınlatıcı, yol gösterici yönlendirmeleri için tüm içtenliğim ile saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte bilimsel araştırma çalışmalarım da desteklerini her daim hissettiğim GÜNEY ÇELİK A.Ş ailesine teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığına ve elemanlarına destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Çukurova Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri birimine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle beni hiç yalnız bırakmayan eşim Furkan ARAZ'a ve sevgili aileme sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	II
ABSTRACT.....	III
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	IV
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
SAYFA	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1.GİRİŞ	1
1.1.Korozyon	2
1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi	2
1.1.2. Korozyonun Oluşumu	3
1.1.3. Korozyon Çeşitleri	5
1.2.Korozyonun İncelenmesi Ve Ölçüm Yöntemleri	9
1.2.1. Korozyon Hasarlarının Mikroskopla İncelenmesi.....	9
1.2.2. Kimyasal analiz	10
1.2.3. Elektriksel Yöntem.....	10
1.2.4. Elektrokimyasal Yöntemler.....	10
1.2.5. Potansiyodinamik Yöntem	10
1.2.6. Potansiyostatik Yöntem.....	11
1.2.7. Galvanostatik Yöntem.....	11
1.3.Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri	11
1.3.1. Polarizasyon	11
1.3.2. Aktivasyon Polarizasyonu.....	13
1.3.3. Polarizasyon Metotları	14

1.4. Yüksek Karbonlu Çeliğin Çinko Fosfat Kaplama ile Korunması.....	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	23
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Çalışma Elektrotları.....	31
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	31
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.2. Metod.....	32
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	32
3.2.2. Elektrotların Çinko Fosfat Kaplanması	32
3.2.3. Elektrotların Sodyum Stearat Çözeltisi ile Kaplanması	33
3.2.4. Anodik/ Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	34
3.2.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi	35
4.2. Nyquist Eğrileri.....	39
4.3. Akım-Potansiyel Eğrileri	47
4.4 SEM Görüntüleri.....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1: 1076 Çelik telin kimyasal özellikleri.....	31
Çizelge 4.1: 70°C’de Çinko fosfat ve sodyum stearat kaplı elektrotların %3.5 NaCl içindeki polarizasyon dirençleri	47
Çizelge 4.2 : Kaplanmamış, 70°C’ de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat ile kaplı elektrotların %3,5 NaCl içinde OCP değerleri.	53
Çizelge 4.3 Kaplanmamış, 70°C’de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların yüzey pürüzlülük ölçümleri.	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Tafel ekstrapolasyonunu gösteren şematik polarizasyon eğrisi.....	12
Şekil 1.2: Aktivasyon polarizasyonu modeli.	14
Şekil 1.3: Şematik lineer polarizasyon direnci eğrisi.....	16
Şekil 3.1: Çinko Fosfat Kaplı Yüksek Karbonlu Çelik Tel	33
Şekil 3.2. Alternatif Kaplama ile Kaplı Yüksek Karbonlu Çelik Tel	34
Şekil 4.1: Kaplanmamış çelik elektrotun E_{ocp} -zaman eğrisi	36
Şekil 4.2: 70°C’de Çinko fosfat kaplanmış çelik elektrotun E_{ocp} -zaman eğrisi	37
Şekil 4.3:70°C’de Sodyum stearat kaplanmış çelik elektrotun E_{ocp} -zaman eğrisi	38
Şekil 4.4: Kaplanmamış (1), 70°C’de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearat kaplı (3)çelik elektrotun E_{ocp} -zaman eğrisi.....	39
Şekil 4.5: Kaplanmamış çelik elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi.	40
Şekil 4.6: 70°C’de Çinko fosfat kaplı (3 dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi.....	41
Şekil 4.7: 70°C’de Çinko fosfat kaplı (5dakika) elektrotun 25°C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi.....	42
Şekil 4.8: 70°C’de Çinko fosfat kaplı (10dakika) elektrotun 25°C %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi.....	42
Şekil 4.9: 70°C’de Sodyum stearat kaplı (3dakika) elektrotun 25°C de %3,5 NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi	43
Şekil 4.10: 70°C’de Sodyum stearat kaplı (5dakika) elektrotun 25°C de %3,5 NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi	43
Şekil 4.11: 70°C’de Sodyum stearat kaplı (10 dakika) elektrotun 25°C de %3,5 NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi.	44

Şekil 4.12: Kaplanmamış (Δ), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (o) ve Sodyum stearat kaplı (•) elektrotların (3dakika) Nyquist grafikleri.....	45
Şekil 4.13: Kaplanmamış (Δ), 70°C'de Çinko fosfat kaplı(o) ve Sodyum stearat kaplı (•)elektrotların (5 dakika) Nyquist grafikleri.....	45
Şekil 4.14: Kaplanmamış (Δ), 70°C'de Çinko fosfat kaplı(o) ve Sodyum stearat kaplı (•) elektrotların (10 dakika) Nyquist grafikleri.....	46
Şekil 4.15 : Kaplanmamış(1) ve 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2)elektrotların (10 dakika) akım-potansiyel eğrileri	48
Şekil 4.16: Kaplanmamış (1) ve 70°C'de Sodyum stearat kaplı (2) elektrotların (10 dakika) akım-potansiyel eğrileri	49
Şekil 4.17: Kaplanmamış (1), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearat kaplı (3) elektrotların (3 dakika) akım-potansiyel eğrileri.....	50
Şekil 4.18 : Kaplanmamış (1), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearat kaplı (3) elektrotların (5 dakika) akım-potansiyel eğrileri.....	51
Şekil 4.19: Kaplanmamış (1), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearate kaplı elektrotların (10dakika) akım-potansiyel eğrileri.....	52
Şekil 4.20: Kaplanmamış çeliğin SEM görüntüsü	54
Şekil 4.21: 70°C'de Çinko fosfat kaplı çeliğin yüzey görüntüsü.....	54
Şekil 4.22: 70°C'de Sodyum stearat kaplı çeliğin SEM görüntüsü	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

pH metre : pH 211 Hanna Instruments

$k\Omega$: Elektrik Direnci

mV : Milivolt

V : Volt

μm : Mikron

mL : Mililitre

g : Gram

T : Sıcaklık

$^{\circ}C$: Santigrat derece

R_p : Polarizasyon Direnci

E_{corr} : Korozyon Potansiyeli

i_{corr} : Korozyon Akım Yoğunluğu

1.GİRİŞ

Metaller doğada bileşikleri halinde bulunur. Bu değişiklik için ise bilgi, enerji ve malzeme gerekmektedir. Dünya da en çok kullanılan mühendislik malzemesi çeliktir. Uygulama alanlarındaki örnekleri; demir çelik sektörü bununla birlikte inşaat, enerji, paketleme, otomotiv sektörü vs. demir ve çeliğin büyük bir kısmı her yıl korozyon sonucu kaybedilmekte veya kullanılamaz hale gelmektedir. Metallerin bulundukları ortamda reaksiyona girerek önce iyonik hale sonra ortamdaki başka elementlerle birleşerek tabiattaki ilk bileşiklerine dönmeye çalışmaları neticesi, fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özellikleri istenmeyen değişikliklere uğramaktadır. Korozyon sonucu kaybedilen metal, kendi maliyetinin çok üstünde ekonomik kayıplara neden olmakta, yapılan yatırımların verimini etkilemekte ve ülke ekonomisine kayıp olarak yansımaktadır. Atmosfer etkisinde kalan çelik binalar, köprüler, direkler, enerji nakil hatları, çelik çatılar, baraj kapakları, gemiler, korkuluklar, tanklar, depolar vb., metalik yapılar beklenenden daha kısa süreler içinde korozyon nedeniyle kullanılmaz hale gelmektedir. Bu nedenlerle korozyon oluşumu kontrol altına alınmalı ve korozyon kayıpları mümkün olduğu kadar azaltılmalıdır. Yaptığımız bu çalışmada; yüksek karbonlu çeliğin deformasyon süresini azaltan, maddi açıdan kayıplara neden olan korozyondan korumak için kullanılan fosfat kaplamaya alternatif kaplama olan sodyum stearat kaplama çözeltisi ile kaplama yapılmış ve karşılaştırılması yapılmıştır.

1.1. Korozyon**1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi**

Metaller doğada bulundukları bileşiklere dönüşme eğilimindedirler. Korozyon; metallerin, çevrenin çeşitli etkileriyle elektrokimyasal değişime uğramasıdır.

Korozyon; elektrot/elektrolit arayüzeyin de meydana gelmektedir. Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüten tepkimeler başlıca dört kademe gerçekteşir:

a. Difüzenme: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzenir.

b. Adsorpsiyon: Yüzeye ulaşan iyon ve moleküller yüzeyde adsorbe olurlar.

c.Reaksiyon: Yüzeyde adsorbe durumdaki maddeler elektrokimyasal tepkimeye uğrarlar.

d.Çözeltiye Difüzenme: Metal yüzeyinden ayrılan ürünler (desorbe olanlar) yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüzenirler.

Son basamakta elektrot yüzeyinin serbest hale geçmesiyle yukarıda sıralanan basamaklar yeni bir iyon (molekül) için tekrarlanır (Palmanak, 2009).

Korozyon olaylarında yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve olay sürer. Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Platin, altın gibi soy metaller korozyona uğramazlar. Soy metaller dışında kalan demir-çelik malzemeler ve diğer metaller için korozyon önem taşır. Ancak yeni çalışmalar metal dışı bazı malzemelerin de çevresel koşullardan aynı şekilde etkilendiklerini ortaya koymuştur (Kaftan, 2006).

Korozyonun önlenmesi hem maliyet açısından hem de korozyona uğrayan ürünün kullanıldığı yere göre güvenlik açısından da önemlidir. Güvenlik açısından ise işleyen sistemler de korozyon sonucu meydana gelebilecek dayanım zayıflaması

sistemin çökmesine ve önemli kazalara neden olabilir. Korozyon sonucu meydana gelen maddi kayıplar korozyonu önlemek için alınması gereken tedbirlerin önemini belirleyen en önemli göstergedir.

Korozyona uğrayan malzeme kullanılamaz hal de alabilir. Bu durumun spesifik örneklerinden biri gıda sektörün de korozyona uğrayarak günlük yaşamımızda tehlike yaratan sağlığını zararlı hale getiren mazlemelerdir.

Korozyon sebebi ile ortaya çıkan zarar boyutları metal malzemelerin kullanımının arttığına dikkat çekmektedir. Değişik ülkelerde yapılan korozyon kaybı ile ilgili çalışmalar kayıpların büyüklüğünün, yalnız metalik malzemeler için dahi gayri safi milli hasılanın %3,5 ile 5'i arasında değiştiğini göstermektedir. Bu alandaki en geniş araştırma ilk olarak ABD'de (Amerika Birleşik Devletleri) NBS'nin (National Buruea of Standart) 1978 yılında yayınladığı çalışmadır. (Serap Çatal, 2007)

1.1.2. Korozyonun Oluşumu

Korozyonun meydana gelmesine sebep olan tepkimelerin türüne göre atmosferik ve elektrolitik olarak iki çeşit korozyon söz konusudur.

Atmosferik korozyon; katot olarak oksit çevre, anot olarak metal-ve elektrolit olarak da iyonik iletkenlik sağlayan nemli hava ortamında gerçekleşir. Elektrolitik korozyonda ise; elektrokimyasal olarak soy metal katot, aktif metal ise anot olarak görev alır. Metalin içinde yer aldığı, temas ettiği, çözelti elektrolit çözeltisidir

1.1.2.1. Atmosferik Korozyon Oluşumu

Atmosferik korozyon metal yüzeyinde meydana gelen bir dizi elektrokimyasal olayın sonucu ortaya çıkar. Korozyon reaksiyonunun meydana gelmesi için, önce metal yüzeyinde yeteri kalınlıkta bir sıvı filminin bulunması gerekir. Bu film; yağışlardan veya atmosfer içinde bulunan su buharının

yoğunlaşmasından meydana gelir. Demir ve çelik yüzeyinde cereyan eden anot ve katot reaksiyonları şöyledir;

Anotta demir elektron vererek yükseltgenir.



Katot reaksiyonu, metal yüzeyinde bulunan sıvı filmi içinde çözünmüş olan oksijenin hidroksit haline indirgenmesi şeklinde olur.



Bu iki reaksiyonun aynı anda yürümesi gerekir. Katot reaksiyonu için mutlaka oksijene ihtiyaç vardır. Sıvı filmi içinden oksijenin difüzyon hızı çok küçüktür. Bu nedenle korozyon olayı kısa bir süre sonra katot reaksiyonunun kontrolü altına girer

1.1.2.2. Elektrolitik Korozyon Oluşumu

Korozyonun meydana gelebilmesi metalin iletken olan elektrolit içine daldırılmış olması gerekir. Suyun OH^- ve H^+ olarak iyonlarına ayrışması bir elektrolit oluşumudur. Atmosfer ortamında bulunan metal yüzeyinde nem elektrolit görevi görür.

Korozyon hücresinde; indirgenmenin olduğu elektrot katot, çözünen elektrotta anot adını alır.

Korozyon hücresinde hücre içindeki olaylar;

Anodik olay; metal atomlarının elektron kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına dönüşmeleridir. İlk başta enerjisi yüksek olan metal iyonları su molekülü ile bağ kurar ve enerjisi düşer. Daha kararlı bir hal alır.



Bu anodik olay ile elektron üretilir.

Katodik olayda ise, anodik olay ile üretilen elektronlar harcanmaktadır. Katodik olayın gerçekleşebilmesi için elektronu alan iyon yada moleküle ihtiyaç vardır. Elektrolit içindeki bu iyon veya molekülleri 'X' simgesi ile gösterilerek katodik olay aşağıda tanımlanmıştır.



Elektrik akımı iletimi; Elektrolit içindeki pozitif ve negatif yüklü iyonların hareketi sonucu akım iletimi olur. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar ise anodailerler. Korozyon sonucu metal üst yüzeyinde oluşarak tutunan tabaka, iyonların geçişini önemli ölçüde engelleyebilir. Bu koşullar altında iç direncin yüksek değerlere ulaşması ve hatta korozyon hızını kontrol eden ana etmen olması mümkündür. (Kaftan, 2006)

1.1.3. Korozyon Çeşitleri

Korozyonun başlamasına sebep olan etmenlerin sayısı fazladır. Korozyonun ilerleyişi ve şartları, görünüşü korozyon çeşidini anlama ve bunu önlemede etkin rol oynar. Bu nedenle korozyon çeşitleri farklı şekillerde sınıflandırılabilir.

1.1.3.1. Genel Korozyon

Metal malzemenin her yerinde kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonun aynı şekilde yürümesi ile metal yüzeyinde eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Atmosfer ortamından ya da dış etmenlerden etkilenmeyen tek cins malzemeden üretilen metaller homojen korozyona uğrar. Korozyona uğramış olan metalin her noktası aynı hızda aşınır. Metale mekanik açıdan en çok zarar veren korozyon çeşididir.

1.1.3.2. Galvanik Korozyon

Farklı potansiyellere sahip iki farklı metalin aynı ortamda yer almasından kaynaklanan korozyon çeşididir. Aralarında galvanik pil oluşur ve aktif olan metal anottur ve korozyona uğrar, daha soy metal ise katot görevi görür, Korozyonun hızını belirleyen ise anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farktır.

a) Çevrenin Koroziflik Derecesi: Metallerin içinde bulunduğu çevre ne derece korozif özellikte ise galvanik etki daha şiddetle kendini gösterir. Deniz atmosferinde galvanik etki daha hızlı bir korozyona neden olur. Eğer kuru bir atmosfer söz konusu ise galvanik korozyon olmaz.

b) Metaller Arası Mesafe: Galvanik korozyon, iki metalin birbirine bağlandığı noktada en şiddetli şekilde kendini gösterir. Mesafenin etkisi çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. Elektrolit direnci fazla ise korozyon olayı iki metalin birbirine değdiği yerde kendi gösterir. Çözelti iletkenliğine bağlı olarak korozyon daha geniş bir alana yayılacaktır.

c) Katot / Anot Yüzey Oranı: Büyük katot ile küçük anottan oluşan bir galvanik hücrede anotun yıpranması kısa sürer. Katot /anot oranının büyük oluşu anot akım yoğunluğunun artmasına ve küçük bir bölgeden fazla miktarda madde kaybına neden olmaktadır. Hasara uğrayan kaplanmış bir malzemede büyük katot küçük anot etkisi görülür ve kaplamanın hasar gördüğü yerden delinmeye başlar.

Galvanik korozyonu engellemek için yapılabilecek çalışmalar;

Galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilir.

- ✓ Küçük anot – büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.
- ✓ Ortama inhibitör eklenebilir.
- ✓ Metallere karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir (koruma)
- ✓ Uzun süreli dayanması için kalın kaplama yapılır.

Bu uygulamalardan bazen bir tanesi yeterli olurken bazen birkaç tanesini uygulamak gerekebilir.

1.1.3.3. Aralık Korozyonu

Korozif ortamda metal yüzeyindeki aralıklarda şiddetli korozyon olur. Özellikle korozyona karşı direnci, oksit katmanı ya da pasif bir katmanı bulunan metaller aralık korozyonuna karşı çok duyarlıdır. Aralık korozyonuna neden olanlar metal yüzeyindeki birikintilerdir (kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintiler). Birikinti aralıkları kapatıcı etkisi gösterir ve altında durgun ortam oluşturur. Metal ve metalik olmayan yüzeylerin değme yerlerinde aralık korozyonu olabilir. Metal yüzeyinde aralık korozyonunun oluşabilmesi için, yüzeydeki aralığın sıvının içine girebileceği kadar geniş olması gereklidir. Aralık korozyonunun oluşum mekanizmasını netleştirmek için birbirine perçinlenmiş iki metal deniz suyuna daldırılmış ve çözeltinin temas ettiği yüzeylerde çözelti içinde bulunan oksijen derişimine bağılı olarak, belirli bir hızda oksijen indirgenmesi gerçekleşmiştir (Palmanak, 2009). Bahsedilen çalışmada, iki metalin temas ettiği noktada çözeltideki oksijenin indirgenmesi meydana gelir. Böyle bir aşamada metal elektron verir ve yükseltgenir.

İşlem çatlak içindeki oksijen tükekince son bulur. Bu bölgeye oksijen difüzyonu güçtür. Aralık dışında devam eden oksijen indirgenmesi ile birlikte aynı zamanda aralık içinde metal yükseltgenir. Aralık içinde meydana gelen olaylar ile birlikte metal iyonu derişimi artar. Aralık içinde meydana gelen oluşan metal klorür bileşigi pas oluşturur. Aralık içindeki klorür derişimi artarken pH değeri düşer. Metal yüzeyinde bulunan aralıkta çözeltinin durağan olduğu yerlerde oksijen transferi güçtür. Tüm bu gerçekleşen reaksiyonlar sonucu durgun bölge anot, aralık çevresi ise katottur. Bu bölge korozyonun en etkin olduğu bölgedir (Palmanak, 2009).

1.1.3.4. Çukur Korozyonu

Metalin yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon çeşididir. Çok küçük bir noktada çukur oluşturarak meydana gelen korozyon olayıdır. Gözle görülmeyecek boyutta olan çukurlar da dahildir. Metaller

yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir. Çözelti içinde katodik ve anodik reaksiyonlar metal yüzeyinde farklı bölgelerde oluşur. Anot tek bir bölgede ise çukurlaşma olur. En tehlikeli korozyon çeşididir. Küçük bir bölgede oluşur. Küçük anot ve büyük katottan meydana gelir. Bir anda oluşur ve metal yüzeyinde çabuk yayılır. Pasifleşme özelliği olan metaller daha duyarlıdır.

Çukur oluşmasına etkiyen birçok etken vardır. Bunlar;

- √ Aktif anyonlar
- √ İnhibitör
- √ Çözelti sıcaklığı, pH'ı
- √ Potansiyel tarama hızı
- √ Malzeme yapısı
- √ Katı maddelerin etkisidir.

1.1.3.5. Taneler Arası Korozyon

Bir metalin kristal yapısında, tanelerin sınır çizgisinde meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde metalin ısıtılmasına tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde bozukluklar meydana gelebilir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Paslanmaz malzeme ısıtılmasına maruz kalırsa malzeme içindeki karbon ve krom tepkimeye girer ve karbür bileşiğini meydana getirir. Karbür bileşiğinin biriktiği bölgeler korozyona dayanıksız hal alır.

1.1.3.6. Seçimli Korozyon

Alaşım içindeki elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Pirinç bu korozyon türünün bir örneğidir. Çinko bakırdan önce korozyona uğrar ve uzaklaşır. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır. Pirinç, bakır ve

çinkodan oluşan bir alaşımdır. Korozyon öncesinde sarı renkte olan alaşım korozyona uğradığında çinkonun uzaklaşması ile renk değişir ve bakır kırmızısı rengini alır. Alaşım deforme olur ve korozyona karşı direnç gösteremez.

1.1.3.7. Erozyon Korozyon

Metal malzeme ile fiziksel ve kimyasal olarak aşındırıcı bir ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınması olayına erozyon korozyonu denir. Korozif çözeltiye maruz kalan metalde korozyon olayı yanında erozyon meydana gelir. Korozyon hızında artış gözlenir. Limanlarda çok sık görünen erozyon korozyonun da metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal malzeme yüzeyinde oluşan yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler erozyon korozyonunu oluşturmaktadır. Metallerin birçoğunda erozyon korozyonu görülmektedir. Bakır ve alaşımları en duyarlı olanlarıdır (Palmanak, 2009).

Erozyon korozyonunu önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır.

- √ Malzeme seçimi
- √ Tasarımı iyi yapmak
- √ Korozif ortamın değiştirilmesi,
- √ Malzemeyi kaplamak,
- √ Katodik koruma uygulamak.

1.2. Korozyonun İncelenmesi Ve Ölçüm Yöntemleri

1.2.1. Korozyon Hasarlarının Mikroskopla İncelenmesi

Korozyonun mikroskop ile incelenmesi yerel korozyon çeşitlerinde kullanılmaktadır. Metal üzerine indikatör uygulaması yapılarak ya da mikroskopta incelenerek korozyon gözlenir.

1.2.2. Kimyasal analiz

Metalin yüzeyinde görülen korozyon ürünlerinin kimyasal yöntemlerle yüzeyden uzaklaştırılması sonucunda metal ağırlığındaki fark ile korozyon hızı hesaplanabilir. Yüksek sıcaklıkta yükseltgenme ile oluşan korozyon ürünü metal yüzeyine yapışır. Korozyon hızı, metalde meydana gelen kütle farkından ölçülebilir. Korozyon hızı reaksiyon sırasında harcanan oksijen hacmi veya açığa çıkan hidrojen gazının miktarının ölçülmesiyle ya da çözeltide meydana gelecek metal iyon artısının kimyasal analizi ile de belirlenebilir.

1.2.3. Elektriksel Yöntem

Korozyon tel şeklide olan metalin direncinin ölçülmesi ile hesaplanabilir. Korozyon sonucu, ölçülen direncin artışı telin kesit alanı ile ters orantılı olacaktır ve artacaktır. Bu yöntem korozyona sebep olan ortamın sıvı veya gaz olduğu koşullarda sonuç vermektedir. Çukur korozyonunun belirlenmesinde kullanılan metod değildir.

1.2.4. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal korozyon testlerinde ortam sulu ortamdır ve korozyon elektrokimyasal karakterdedir. Korozyon reaksiyonlarında mekanizmaların belirlenmesi için elektrokimyasal ölçümlerle belirlenen polarizasyon eğrileri kullanılmaktadır. Birçok bilgiye sahip olabilmek için sadece korozyon potansiyeli ölçümü yeterlidir. Korozyon hızının artması ve azalması korozyon potansiyelinin kaydığı yön ile belirlenir.

1.2.5. Potansiyodinamik Yöntem

Potansiyodinamik yöntemde üçgen dalga veya ramp (merdiven) dalga jeneratörü yardımıyla potansiyel belirli hızlarla değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Akım- potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe

akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyonun mekanizması hakkında da bilgi verir.

1.2.6. Potansiyostatik Yöntem

Potansiyostatik metotta metal malzemenin potansiyel değeri ayarlanır. Akımın yönü ve miktarı ölçölür. Polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu eğriler ile korozyon akım hızı hesaplanır daha sonra korozyon hızı hesaplaması yapılır.

1.2.7. Galvanostatik Yöntem

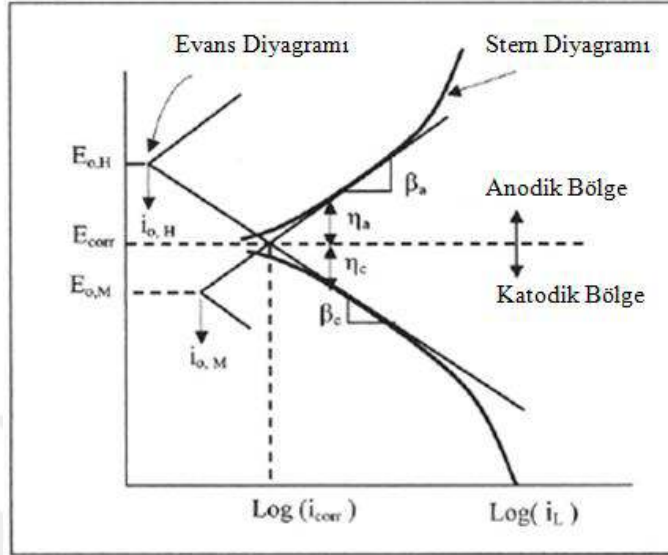
Galvanostatik yöntem metal malzemeye sabit bir akım uygulanarak potansiyeldeki değişimin gözlenmesi ile alakalıdır. Metal elektrot devreye bağlanır ve direnç değiştirilir. Akım uygulanır. Akıma karşılık gelen potansiyel değer voltmetre ile ölçölür (Tuna, 2013).

1.3. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

1.3.1. Polarizasyon

Korozyon oranlarının belirlenmesi için polarizasyon ölçölmlerine dayanan iki yöntem vardır. Tafel eğimleri korozyon potansiyeli ile ekstrapolasyonu ve Stern ve Geary yöntemi olarak adlandırılan polarizasyon direnci yöntemidir.

Elektrokimyasal hücre içerisinde elektrik akımının geçmesi ile elektrot potansiyelinde oluşan değişim dengedeki sapmaları ile oluşan olaya polarizasyon denir. Dengeden sapma polarize (kutuplaşmış) ve polarize olmayan (dengede) elektrot potansiyeli arasında aşırgerilim (η) olarak bilinen bir elektriksel potansiyel farka neden olur. şekil 1.1 kısmi polarizasyon diyagramı ve ilgili kinetik parametreleri göstermektedir. (Tuna, 2013)



Şekil 1.1. Tafel ekstrapolasyonunu gösteren şematik polarizasyon eğrisi.

Şekil 1.1' den $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ sırasıyla hidrojen ve metal için $i_{o,H}$ ve $i_{o,M}$ yük değişim akım yoğunlukları, i_L sınır akım yoğunluğudur. Tersinir elektrot için Evans diyagramı hidrojen katodik doğrusuyla metal anodik doğrusunun kesişimiyle korozyon noktasının tespitini sağlar. Şekil 1.1'de diyagramı korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) nu vermektedir. Diyagram polarizasyon eğrisi olarak bilinir.

Korozyon oluşumu kinetik parametrelere bağlıdır. Buna göre akım yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{a z F \eta}{R T} \right]_f - \exp \left[-\frac{(1-a) z F \eta}{R T} \right]_r \right\} \quad (1.5)$$

Anodik polarizasyon, metalin elektron kaybederek korozyona uğradığı elektrokimyasal prosestir. Metal yüzeyi elektron kaybı dolayısı ile pozitif yüklenir. η_a ölçümü elektrokimyasal polarizasyon ile yapılır.

Katodik polarizasyon için metal yüzeyine $E < E_{corr}$ anlamına gelen bir negatif aşırıgerilim η_c uygulanmalıdır. (TUNA, 2013)

1.3.2. Aktivasyon Polarizasyonu

Elektrokimyasal reaksiyonlar metal elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzeyde meydana gelen bir dizi adımlardan oluşur. Aktivasyon polarizasyonu, bu adımlardan en yavaş oluşan reaksiyonun hızı ile ortaya çıkan elektronun hızını kontrol eden mekanizma alakalı bir olaydır.

Korozyon çalışmalarında ve polarize olmamış elektrot yüzeyi $\eta_a = 0$ ile polarize elektrot yüzeyini $\eta_a \neq 0$ gösterir. Aktivasyon polarizasyonu için reaksiyon hızı, elektron kaybindan dolayı metal oksidasyonunda yük-transfer aşırı gerilimine, iyonların kütle transferiyle difüzyon aşırı gerilimine, kimyasal reaksiyon mekanizmasının hızından dolayı reaksiyon aşırıgerilimine, metal biriktirmede metal atomlarının kristal yüzey kafes içine yerleşmesiyle kristalizasyon aşırıgerilimine bağlıdır.

Aktivasyon polarizasyonu için aşırı gerilim ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (1.6)$$

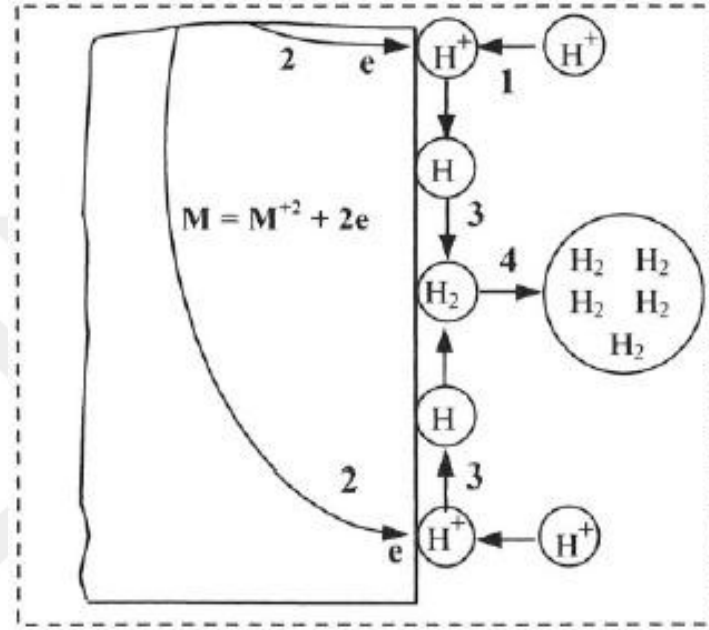
Metal yüzeydeki $+z$ elektronlarını kaybeder, sonuç olarak X^{+z} çözeltiliye geçer.

Demir için bu dizi;



Şeklinde olur.

Şekil 1.2 Hidrojenin elektrot yüzeyine bağlandığı reaksiyon yer almaktadır. Reaksiyon hızı, aktivasyon polarizasyonu ile kontrol edilen hidrojen indirgenme reaksiyonlarının adımlarına ait şema verilmiştir.



Şekil 1.2: Aktivasyon polarizasyonu modeli.

Genel metal oksidasyon işlemi denklemi aşağıdaki gibidir;



1.3.3. Polarizasyon Metotları

Metal/elektrolit yüzeyinin polarizasyon direnci (R_p) ve bozunma potansiyeli (E_b), en az iki elektrot sistemi kullanılarak belirlenebilir. Metalin temas yüzeyinin artışı veya korozyon hızı aşağıdaki fonksiyon kullanılarak hesaplanır.

$$i_{\text{corr}} = f(\beta, R_p) > i_0 \quad (1.9)$$

1.3.3.1. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)Yöntemi

Korozyon oranını hesaplamak için bir Lineer polarizasyon direnci kullanılabilir. Lineer polarizasyon direnci yöntemi açık devre potansiyelinden ± 10 mV'luk potansiyel aralığı kullanılarak korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}) belirlenmesinde kullanılır. R_p hesaplanabilir ya da deneysel olarak bulunabilir. R_p yi hesaplamak için aşağıdaki Stern-Geary denklemi kullanılabilir.

$$R_p = \frac{\beta}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta i_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad (1.10)$$

β bir Tafel grafiğinin anodik (β_a) ve katodik (β_c) eğimlerinden belirlenebilir.

$$\beta = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.11)$$

Tafel sabiti deneysel olarak da değerlendirilebilir. R_p 'yi deneysel olarak belirlemek için Lineer Polarizasyon Direnci tekniği kullanılabilir. Bir lineer polarizasyon ölçümünde, potansiyel (E), akım yoğunluğu (i_{corr}), ve serbest korozyon potansiyeli (E_{corr}) ölçülür. Potansiyel akım yoğunluğu eğrisinin eğimi hesaplanır ve R_p 'ye eşittir. Daha sonra R_p korozyon oranını hesaplamak için kullanılır.

$$R_p \propto \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.12)$$

R_p 'yi deneysel olarak belirlemek için, serbest korozyon potansiyeli (E_c) önce deneysel olarak belirlenmelidir. Açık devre potansiyeli (E_{OCP}) herhangi bir sistem için E_{corr} belirlemek için kullanılabilir.

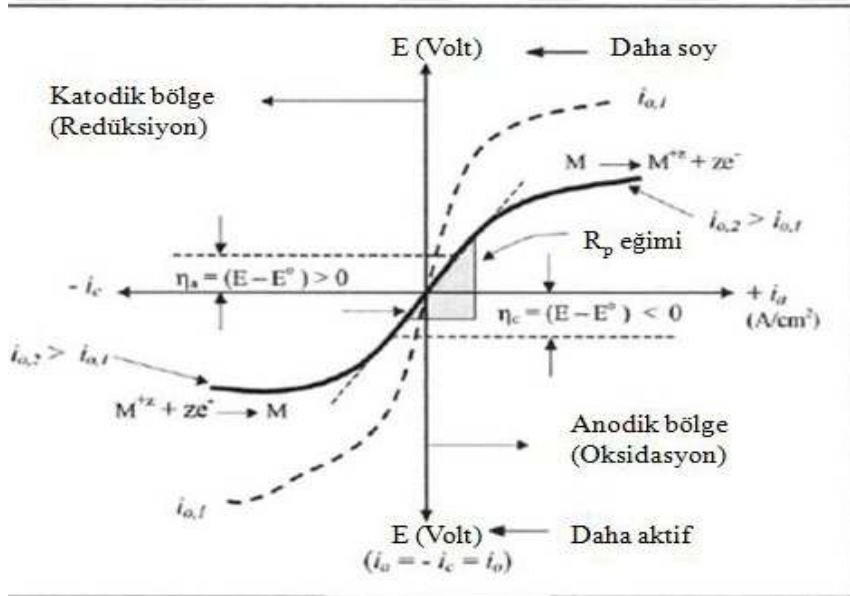
$\beta_a < 1$ Volt

$\beta_c < 1$ Volt

$\beta < 1$ Volt olmalıdır.

$\alpha = 0,5$ olduğu takdirde $\beta_a = \beta_c$ eşitliğini verir.

Şekil 1.3'de polarizasyon direnç ölçümleri için teorik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Bu metotta β hesabı ve i_{corr} 'un belirlenmesi için bilinmesi gerekenler. Tafel anodik β_a ve katodik β_c eğimleridir.



Şekil 1.3: Şematik lineer polarizasyon direnci eğrisi

Polarizasyon direncindeki değişimler, korozyon akım yoğunluğunu değiştirir. Korozyon akım yoğunluğunun basit doğrusal denklemi aşağıdaki şekildedir;

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (1.13)$$

Yukarıda (1.13) eşitliğinde verilen denklem genel akım yoğunluğu denklemidir.

Korozyon ölçümünde ise i_{corr} mm/y birimindeki korozyon hızına çevrilmiştir.

1.3.3.2. Tafel Ekstrapolasyonu

Korozyon potansiyelinden itibaren anodik ve katodik yönde oluşan eğrilerdir. Bu eğriler Tafel eğrisi olarak adlandırılır. Tafel eğrilerinden β_a ve β_c ayrıca E_{corr} ve i_{corr} tek bir eğri üzerinden belirlenebilir. Şekil 1. 3’de korozyon noktası belirlemede, benzeyen polarizasyon eğrileri sağlanarak düz çizgilerin kesişme noktalarına kadar olan Tafel anodik ve katodik kısımların ekstrapolasyonu ile E_{corr} ve i_{corr} belirlenir .

H^+ meydana gelmesi ve metal oksidasyonu için $i_{o,H}$ ve $i_{o,M}$ bozunma akım yoğunlukları ve $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ bunlara karşı gelen potansiyellerdir. Bu $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ potansiyelleri açık-devre potansiyeli olarak bilinir. Katodik polarizasyon eğrisinden sınırlı akım yoğunluğu (i_L) çıkarılabilir.

1.3.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal bir yöntem olan İmpedans Spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine verilen düşük alternatif akım yüzey yapısını fazla etkilemeyeceğinden yüzeyi değiştirmeden sonuç vermektedir. Direnci çok olan ortamda ölçüm yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Elektrokimyasal İmpedans spektroskopisi metodu, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Metal malzeme yüzeyine farklı düşük frekanslarda alternatif akım belli sürelerde uygulanır. Bu metod ile ölçülen polarizasyon direnci toplam direnci verir. EIS metodu sonucu ölçülen polarizasyon direnci yük transfer direncini (R_t) verir. (Çatal, 2007).

Voltajın $V(f)$, akıma $i(t)$ oranı frekansa bağlı impedans, $Z(f)$ olarak tanımlanır. İmpedans iki bileşenden oluşmaktadır. Reel impedans (Z_r veya Z') ve sanal impedans (Z_i veya Z''). Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılır. R_s : Elektrolit direnci, R_p : polarizasyon direncidir:

$$[Z_r - (R_s + R_p/2)]^2 + Z_i = (R_p/2)^2 \quad (1.14)$$

Denklem merkezi $(R_c + R_p/2, 0)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan bir çember denklemdir. Bu denklem grafiği Z_r yatay eksen ve Z_i dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik dizilirse Nyquist diyagramı elde edilir. Nyquist diyagramında büyük çaplı yarım daireler, polarizasyon direncinin sayısal olarak dairenin çapına eşit olduğunu gösterir. Bu durumda korozyon hızı küçük olmalıdır. Genellikle, diğer tekniklerle ölçülen korozyon hızları A.C. impedans tekniği ile ölçülen hızlardan daha yüksektir. Yüksek frekanslarda çift tabaka bozulur ve sadece çözelti direnci ölçülebilir.

Yüksek frekanslarda çift tabakadan söz edilemeyeceği için yüksek frekans Bölgesin de yarım daireden sapmanın meydana gelmesi doğaldır. Uygulanan küçük frekanslar da ise difüz tabaka etkisi daha çok artacağı için ölçüm sırasında sapmalar meydana gelir.

1.4. Yüksek Karbonlu Çeliğin Çinko Fosfat Kaplama ile Korunması

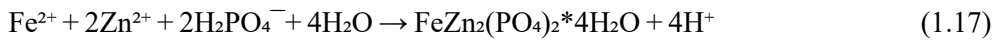
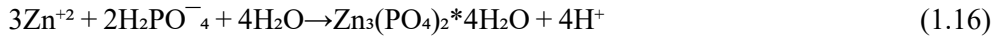
1.4.1. Çinko Fosfat Kaplama

Metal yüzeylerin korozyondan korunması için fosfatlanması iyi bilinen bir ön işlemdir. Çelik malzemeleri korozyondan korumak için fosfat kaplama

endüstriler tarafından kullanılır. Soğuk şekillendirme (tel çekme) işlemlerinde kolaylık sağlar. Fosfat kaplamaların sağladığı korozyon korumasının yanı sıra, özellikle yüksek mukavemetli çelik tellerin fosfatlanması, ilgili soğuk çekme işlemi için büyük önem taşır. Eklenen yağlayıcı, tel çekme işleminde kolaylık sağlayan fosfat yapısında sıkışıp kalır. Fosfat kaplamalarının çeşitle mevcuttur. Manganez, Demir ve Çinko Bazlıdır.

Özellikle çinko fosfat, paslanmaya karşı koruma, yağlayıcı taban katmanı ve boya/kaplama tabanı için kullanılan kristal bir dönüşüm katmanıdır. Bu fosfat türü, daha önceki çalışmalarda gösterildiği gibi uzun süreli korozyon korumasının gerekli olduğu durumlarda tercih edilir. Çinko fosfat kaplama işlemi çeliğin fosforik asit içinde çözünmesini ve ardından hidrojen oluşumunu ve metal/çözelti ara yüzeyinde pH yükselmesini içerir. Yükselen pH ile birlikte metal yüzeyinde çinko fosfatların çözünmeyen kristalleri oluşur.

Literatüre göre denklem;



Fakat çeliği korozyondan koruma yöntemleri arasında yer alan çinko fosfat kaplamanın avantajı yanında dezavantajları bulunmaktadır. Özellikle yüksek karbonlu çeliklerde soğuk şekillendirme öncesinde kaplama prosesi esansında çinko fosfat kaplama öncesinde HCl gibi agresif ve çevreye zararlı olan asit kullanılması ve kullanılmış asitin (Çürük asit) bertarafı ve maliyeti, çinko fosfat banyolarında oluşan fosfat çamurunun bertarafı ve maliyetive en önemlisi çevreci bir proses olmayışı sebebi ile alternatif korozyondan koruma çalışmaları başlatılmıştır. Ancak

bu tür kaplamaların kullanımındaki dezavantaj, gözeneklerin varlığıdır (al-Swaidani, 2017).

Mevcut tez çalışmasında çelik tellerin soğuk deformasyonu sırasında kullanılan stearat bazlı yağlayıcılar (sabun)dan yola çıkarak alternatif kaplama çalışması yapılmıştır. Yağlayıcılar ile birlikte nişasta türevi olan anyonik nişasta ve pvp(polivinilpropilen) kullanılarak çelik tel kaplanmış ve korozyon davranışları incelenmiştir (Díaz ve ark., 2014).

Bu çalışma kapsamında koruyucu olacağı öngörülen Alternatif Kaplama bileşenleri olan stearat ve nişasta kimyasalları araştırılmıştır.

Stearat; doymuş yağ asitleri doğal yağlarda bulunurlar. Genel formülleri ($C_nH_{2n}O_2$) olarak belirlenmiştir. C atomu içerirler. Tek C'lu yağ asitleri bitkisel yağlarda bulunmazlar. Bu gruptaki en kısa zincirli yağ asidi 4C atomuna sahip bütirik asit iken en uzun zincirli yağ asidi 24C içeren lignoserik asittir. Bugüne kadar saptanmış en uzun zincirli doymuş yağ asidi ise 38 C içeren oktatriakontanoik asittir. Kısa zincirli yağ asitleri, 2-8 C içerenler, oda sıcaklığında sıvıdır. Yağ asitlerinin zincir uzunlukları arttıkça erime noktaları yükselir. Bu nedenle 8'den fazla C içeren yağ asitleri yapısına katıldıkları yağlara katı karakter kazandırır. Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip mono bazik organik asitler şeklinde tanımlanabilir. Yağlar sabunlaştırılırsa yağ asitlerinin tuzları elde edilir. Bu tuzların asitlerle reaksiyonundan yağ asitleri elde edilir. Yağ asidinin alkil grubundaki bütün bağlar, sigma bağı yani tek bağ ise buna doymuş yağ asidi denir. $C_{15}H_{31}-COOH$ palmitik asit $C_{17}H_{35}-COOH$ stearik asit doymuş bir yağ asididir. Çoğu hayvan ve bitkiden elde edilen katı-sıvı yağlarda bulunur. İçinde bir miktar palmitik ve oleik asit, yabancı madde olarak kalır. Saf madde olarak fraksiyonlu destilasyonla ayrılabilir. Oleik asit, mekanik presleme yoluyla uzaklaştırılabilir. Piyasadaki stearik asit, aşağı yukarı %40'lıktır. Stearik asit ve bileşikleri, özellikle tuzları (stearatları) ticari önem taşırlar. Tipik sabunlarda kullanılan yağ asitleri (2R-COOH) genelde C_6 ve C_{22} arasında ki yağlı asitlerdir. Yağ

asitlerinden doymuş yağ asidi olan stearik asit, hafif bir koku verir, renksiz veya beyaz bir katıdır. Yağda çözünür, ancak suda çok az çözünür. Stearik Asit, 18-karbon zincirinden dolayı oktadekanik asit olarak da adlandırılan uzun zincirli bir yağ asididir. Stearik asit ayrıca bitki kaynaklarının yağ kısımlarından da elde edilebilir ve bu durum doğal formülasyonlar da kullanım için idealdir. Stearik asitin metal tuzlarından; Sodyum (Na), kaplamamızda kullanılan stearat çeşididir.

Nişasta, en bol bulunan ve yenilenebilir doğal ürünlerden biridir. Nişasta insan ve hayvan beslenmesinde tüketilen temel gıda malzemelerindendir. Nişasta yenilenebilir enerji kaynağı ve farklı birçok endüstride kullanılmaktadır. Yiyecek endüstrisi başta olmak üzere kâğıt, tekstil ve diğer birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Nişasta, endüstrisinde önemli bir malzemedir çünkü bol ve nispeten ucuz, büyük ölçekli uygulamasını kolaylaştırıyor. Farklı endüstrilerde bağlayıcı olarak nişasta ve protein gibi doğal olan ya da stiren-bütadien, poli(vinil asetat) ve poliakrilatlar gibi sentetik ürünle kullanılmaktadır. Nişasta, düşük maliyetli bir doğal bağlayıcıdır. Bununla birlikte, doğal nişastanın uygulamaları, soğutulmuş suda çözünmemesi, depolama sırasında viskozite ve koyulaşma gücü kaybı nedeniyle sınırlıdır ve bu nedenle nişastanın modifikasyonu gereklidir. Çoğu durumda, son kullanım gereksinimlerini karşılarken, kaplama formülasyonlarına mümkün olduğunca modifiye nişastalar eklenir. Modifiye nişasta ilavesi pigmentlerin toplanmasını önleyebilir ve su tutma oranını artırabilir. Bununla birlikte, kaplama proseslerinde nişasta eklenmesinin yapılması kurutma hızını düşürebilir (Ölçer ve Akın, 2008).

Nişasta, 1,4-glikoz birimlerinin doğrusal ve / veya dallanmış bir polisakaritidir. Moleküler ağırlığı, bitki kaynağının yanı sıra yapısına da bağlıdır. Doğrusal bir glikoz zinciri içeren nişasta amiloz olarak adlandırılır. Dallanmış polisakaritler içeren nişasta, amilopektin olarak adlandırılır. Çoğu bitkiden elde edilen nişastalar % 75-80 oranında amilopektin ve % 20-25 oranında amiloz içerir. Nişasta türevlerinden olan anyonik nişasta; oksitlenmiş nişasta, alkali koşullar

altında ve çevre ya da hafif bir sıcaklıkta, sulu bir nişasta bulamacının ya da yarı kuru nişasta hamurunun, hidrojen peroksit, amonyum persülfat ya da sodyum hipoklorit gibi bir oksitleyici madde ile işlenmesiyle hazırlanabilir. Bu işlem yüksek oranda karboksilatlı nişasta verir. Doğru koşullar altında, hidroksimetil gruplarını seçici olarak karboksil gruplarına oksitlemek de mümkündür. Anyonik nişastanın bir diğer ticari açıdan önemli bir formudur fosforile nişasta anyonik nişastanın en yaygın biçimlerinden biridir. Nişasta sodyum tripolifosfat (STPP) veya sodyum trimetafosfat (STMP) ile muamele edilerek hazırlanır. Oksitlenmiş (anyonik) nişastalar, geleneksel nişastadan çok daha hızlı bozulur, yani biyolojik olarak parçalanabilirliği arttırılmıştır. Anyonik nişastalar, bir reoloji düzenleyici, kalınlaştırıcı madde, topaklaştırıcı madde, emülsiyon stabilizatörü, tekstil boyutlandırma maddesi, kağıt bağlayıcı ve kaplama maddesi olarak kullanılabilir. Kaplama ajanları olarak kullanıldığında, mukavemet ve baskı özelliklerini geliştirir ve bağlayıcı olarak kullanıldığında partikülleri bir arada bağlamaya yardımcı olur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

G. Biresaw, S.M. Erhan (2002): Saflaştırılmış gıda sınıfı mısır nişastası (PFGS) ve soya fasulyesi yağı (SBO) içeren nişasta yağı bileşimi, su bazlı katı yağlayıcı formülasyonlar için potansiyel bileşenler olarak araştırıldı. Mevcut katı yağlama maddeleri neredeyse sadece petrol bazlıdır metalleri veya metal levhaları oluşturan yağlayıcıları korumak için kullanılır. Nişasta-yağ kompozitleri, katı yağlama maddelerinin formüle edilmesinde tercih edilen içeriklerdir, çünkü yenilenebilir ve bol miktarda bulunan hammaddelere dayanırlar ve ayrıca üstün çevresel ve sağlık özelliklerine sahiptirler. PFGS-SBO içeren katı kayganlaştırıcı ile kaplanmış çelik levhalar, sınır sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma özellikleri üzerinde yassı bilye test geometrisi kullanılarak değerlendirildi. COF, bileşikteki SBO'nun PFGS oranına büyük ölçüde bağımlıydı. SBO'nun yokluğunda, COF yüksekti (-1.8) ve SBO içeriğini minimum 0.07 değerine yükselterek keskin bir şekilde azaldı. Ayrıca, katı kayganlaştırıcının yıkanmasından önce veya sonra levha üzerinde aşınma izleri gözlenmedi. PFGS-SBO nişasta-yağ kompozitiyle formüle edilmiş su bazlı katı yağlama maddelerinin kabul edilebilir sürtünme ve aşınma özelliklerine sahip olduğu ve metal şekillendirmede kullanım için daha fazla değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varıldı.

D.Poy Pawloski (2006): Mevcut çalışma tel çekme prosesleri için tele kayganlık kazandırmaya yöneliktir. Çalışmada kayganlığı sağlayan bir yüzey işleminin sağlanması için bir bileşimi ve işlemi tasarlar. Kullanılacak bileşim alüminyum sülfat, borik asit ve polikarboksilik asit veya tuzunu içermektedir. Metalin yüzeyinde kimyasal bir reaksiyon oluşturmak için yeterince asitli olan bir pH'da sulu bir karışımda demir metaline uygulanır. Bileşim isteğe bağlı olarak bir poliol, bir pas önleyici, polimerik bir poliasit ve / veya silika gibi bir köpük önleyici madde içerir. Belirli uygulamaların özel ihtiyaçlarını karşılamak için başka katkı maddeleri de dahil edilebilir. Yüzey işleme bileşimi katı halde olabilir, Kaplamanın

metale yüksek sıcaklık ve pH'da kayganlık kazandırdığı ve böylece tel çekme işlemlerinde kolaylık sağladığı belirtilmektedir. Yapılan denemeler sonunda metaller bir burkulma testine (ASTM D 522) tabi tutulmuş ve iyi bir kaplama ile sonuçlandığı ve kaplamada herhangi bir yıpranma olmadığı gözlemlenmiştir. Yağlama testleri Warfner test ünitesinde yapıldı. Tüm durumlarda, standart bir çinko fosfat kaplama ile yapılan kontrol deneylerinden daha yüksek yağlama elde edilmiştir.

M.Gariety, G.Ngaile, T.Altan (2006): Neredeyse tüm çelik tel çekme işlemlerinde çinko fosfat kaplamalar ve metal sabun yağlama sistemi gerekir. Yağlama sistemlerinin kimyasal yan ürünlerinin bertarafı zor ve çevreyi olumsuz etkiler. Çinko fosfat esaslı yağlama maddelerini kısmen veya tamamen değiştirmek için dünya çapında yağlama üreticilerinden aday yağlayıcılar aranmıştır. Performansları mühendislikle geliştirilen double cup backward extrusion testi kullanılarak yapılmıştır. Farklı sürtünme faktörü değerleri için sürtünme faktörü kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. MEC Homat, Daido AquaLub ve MCI Z-Coat gibi üç yağlayıcı belirlenmiş ve çinko fosfat ile karşılaştırılmıştır. MEC Homat ve Daido AquaLub, çinko fosfat kaplama + sabundan çalışması ile aynı koşullar altında denemesi yapılmıştır. MEC Homat ve Daido AquaLub daha iyi performans gösterirken, (yani arayüz basıncı, kayma hızı, yüzey genleşmesi, vb.) MEC homat, AquaLub ve MCI Z-Coat için büyük kimyasal reaksiyonların bulunmaması, çinko fosfat kaplama sistemlerine kıyasla üretilebilecek tehlikeli atık miktarını azaltmıştır. MEC Homat, Daido AquaLub ve MCI Z-Coat, çinko fosfat kaplama yağlama sistemlerinin yerini alacağı öngörülmüştür.

D.Stark, J.Cochran, G.Ngaile (2007): Polimerik malzemelere dayalı yeni bir metal şekillendirme işleminde kullanılacak yağlayıcı geliştirilmiştir. Yağlayıcı, emülsiyon polimerizasyonu yoluyla geliştirilmiştir. Ortak stearil metakrilat ve 2-hidroksietil metakrilat asit fosfat bileşimli kopolimerler, üç sekonder polimer ile yapılmıştır: metil metakrilat, butil akrilat ve 2 hidroksietil metakrilat. Geliştirilen

yağlama maddesinin performansı, burkulma testleri kullanılarak değerlendirildi. Polimerik yağlama maddesinin performansı, genellikle dövme işleminde kullanılan çinko-fosfat kaplama bazlı bir yağlama maddesi ve diğer üç ticari yağlama maddesi ile karşılaştırılmıştır. Polimerik yağlayıcı, oda sıcaklığında yapılan tüm testlerde en az eşit performans sergilemiştir. Ön test sonuçları, geliştirilen yağlayıcının, düşük yüzey genleşmelerine sahip soğuk ekstrüzyon prosesleri gibi ciddi olmayan deformasyon prosesleri için etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Halka sıkıştırma testleri altında, polimerik kayganlaştırıcı oda sıcaklığında çinko fosfat kaplama metal sabunundan daha iyi performans göstermiştir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta, çinko-fosfat-kaplama bazlı kayganlaştırıcı, polimerik kayganlaştırıcılardan daha iyi sonuç vermiştir, yani, çinko fosfat kaplamanın performansı, sıcaklıktaki artışla geliştirilmiş, oysaki, polimerik kayganlaştırıcıların performansı, sıcaklık artışı ile değişiklik göstermemiştir.

F.Fang, J.J Jiang, S.Y. Tan (2010): ECO dostu bir hidroksilamin sülfat (HAS) tarafından hızlandırılmış, düşük sıcaklıkta fosfatlama işlemi geliştirilmiştir. Çinko fosfat kaplama, düşük sıcaklıkta fosfatlama banyosunda yüksek karbonlu çelik üzerinde hızlı bir şekilde oluşturulmuştur. Fosfat kaplamanın büyüme aşamaları ve özellikleri açık devre potansiyeli (OCP), SEM, EDS ve XRD teknikleri ile incelenmiştir. Fosfatlama işlemi, anodik depolarizasyon ve fosfat kaplamanın büyümesi gibi aşamalara ayrılabilir. Fosfat kaplama $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ve $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ fazlarından oluşur. HAS ilavesi, bu aşamaların zamanını sırasıyla %53, %31 ve %50 kısaltırken, fosfat kristallerinin büyüklüğünü 100 μm 'den yaklaşık 50 μm 'ye düşürür ve $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ yi artırır. Kaplamada O içeriği %0 ila % 44'tür. HAS, daha az kirletici, daha yüksek fosfatlama hızı ve kaplamanın daha iyi kalitesi nedeniyle, geleneksel nitritin yerini almak üzere düşük sıcaklıkta fosfatlama hızlandırıcı olarak yaygın şekilde kullanılır.

U.Rau, K.D.Nittel (2011): Bu çalışmada ki amaç; metalik bir yüzeye kaplama uygulayarak metal yüzeyinde kaygan bir yapı oluşturarak soğuk

şekillendirme öncesinde metali hazırlama işlemidir. Kayganlaştırıcı tabaka organik polimerik malzemeden başka farklı özelliklere sahip en az iki mum içeriğine sahip olan sulu bir kayganlaştırıcı bileşimidir. Organik polimer materyali ağırlıklı olarak iyonomer, akrilik asit / metakrilik asit, epoksit, etilen, opilen, stiren, ürethan, ester veya bunun tuzuna dayanan monomerler, oligomerler, ko-oligomerler, polimerler ve kopolimerlerdir. İlgili yağlama maddesi bileşimi için sıcaklık, pH, süre, vizkosite kurutma sıcaklığı gibi parametreler belirlenmiş ve daldırma yöntemi ile deneyler yapılmış. Alternatif olarak kullanılan bu sulu kayganlaştırıcı maddesinin tel çekme için avantaj sağladığı, kaplanan telin aşınmaya, korozyona karşı dayanıklılığın üstünlük sağladığı belirlenmiştir.

P.R.P. Rodrigues, M.Terada, O.R.A. Junior, A.C. Lopes, I. Costa, E.P. Banczek(2014): Karbon çeliği (SAE 1010) için sol-gel işlemi ile elde edilen niyobyum pentoksitten yapılmış yeni bir kaplama geliştirilmiştir. Bu kaplama tarafından sağlanan korozyon koruması, açık devre potansiyeli, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve NaCl 0,5 mol L⁻¹ çözeltisinde anodik potansiyodinamik polarizasyon gibi elektrokimyasal testlerle değerlendirildi. Kaplamaların morfolojisi ve bileşimi, taramalı elektronik mikroskopi, enerji dağıtıcı spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonları kullanılarak analiz edildi. Sonuçların karşılaştırılmasında standart test olarak bir çinko fosfat kaplama kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler şunu göstermiştir: (1) Nb₂O₅ kaplaması, korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere doğru kaydırmaktadır; (2) Nb₂O₅kaplı numuneler için daha yüksek empedans değerleri bulundu; ve (3) bu örnekler için daha düşük akım yoğunluğu değerleri bulundu. Elektronik mikrografide, Nb₂O₅ birikmesi nedeniyle karbon çeliği yüzeyinin morfolojisinde bir değişiklik olduğu ortaya çıktı. EDS spektrumları, spektrumda bu element ile ilgili bir tepe noktası olarak elde edilen niyobyum kaplama birikimini doğruladı. X ışını difraktogramları, Nb₂O₅ kaplamadaki fazların varlığını doğruladı. Bu yeni kaplama, karbon çeliğinin korozyona karşı korumasını arttırmakta ve fosfatlamanın yerine alternatif olmaktadır.

H.Vakili, R.Amini, B. Ramezanzadeh(2015): Çelik substratlar oda sıcaklığında çinko fosfat dönüşüm kaplama ile kimyasal olarak muamele edildi. Fosfat çözeltisine korozyon önleyici olarak poli (vinil) alkol (PVA) eklenmiştir. Son olarak, işlenmemiş ve yüzey işlem görmüş çelik numunelere epoksi / poliamid kaplama uygulanmıştır. PVA'nın fosfat kaplamanın morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve temas açısı ölçüm cihazı ile incelenmiştir. Yüzey işlem görmüş numunelere uygulanan epoksi kaplamaların yapışma özellikleri, çekme ve katodik delaminasyon testleri ile incelenmiştir. Ayrıca, epoksi kaplamaların korozyon önleyici özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Sonuçlar, fosfat kaplamaya PVA eklenmesinin, fosfat kristallerinin popülasyon yoğunluğunu arttırdığını ve fosfat tane boyutunu düşürdüğünü göstermiştir. Zn-PVA ile işleme tabi tutulan çelik yüzeyin temas açısı, Zn ile muamele edilmiş olandan daha düşük olmuştur. Epoksi kaplamanın korozyon direnci, PVA içeren çinko fosfat dönüşüm kaplaması ile muamele edilmiş çelik substrat üzerinde önemli ölçüde artırılmıştır. PVA ayrıca, epoksi kaplamanın çelik yüzeye yapışma özelliklerini arttırdı ve katodik delaminasyonu önemli ölçüde azalttı.

S-J. Lee, D.L.H.Toan, Y.H.Chen, H.C. Peng(2016): Çeliklerin yüzeylerini korozyondan korumak için fosfat kaplamalar oluşur. Daldırma ve katodik elektrokimyasal yöntemlerle oluşturulan kaplamalar ağırlık, gözeneklilik, yüzey bileşimi ve korozyon önleyici performanslarına göre karşılaştırılır. Bu çalışmada, kaplama kütlesi gravimetrik bir yöntemle belirlenmiştir. Fosfat kaplamaların gözenekliliği, polarizasyon elektrokimyasal testi kullanılarak incelenmiştir. Kaplamaların korozyon önleyici performansı, tuz püskürtme testi ve 25°C'de % 3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon ile değerlendirildi. Fosfat kaplamaların yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi, enerji dağıtıcı X-ışını eşliğinde taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Bulgular, katodik elektrokimyasal yöntemin, kaplama kalınlığı, gözeneklilik ve korozyon

önleyici performans açısından geleneksel kaplamalara göre avantajları olduğunu göstermiştir.

T.Hatakeyama, S. Komiyama (2017): Su bazlı bir kayganlaştırıcı kaplama maddesi, bir suda çözünür silikat ve bir tungstat, bir fosfat ve aborat arasından seçilen en az bir suda çözünür inorganik tuz (B) ve burada suda çözünür silikat (A) içerir. Katı içerik kütle oranı (B) / (A) 0.7 ila 25 aralığında olacak şekilde harmanlanır. Bu buluş, çeşitli metal malzemelere soğuk deformasyon işlem yapıldığında, uygulanan su bazlı bir kayganlaştırıcı kaplama ajanı ve ajanı metal malzeme yüzeyine uygulayarak ve ajanı kurutmak suretiyle oluşturulan bir kaplama filmi olan bir metal malzemeye ilişkindir. Mevcut buluşun çelik filmaşinde, bir yağlama kaplama filmi yukarıda belirtilen şekilde yapılandırılmıştır, böylece tel çekme kabiliyeti ve korozyon direnci gibi mükemmel işlenebilirliğe sahip bir çelik filmaşin elde edilmektedir. Mevcut buluştaki yağlama kaplama filmi, geleneksel bir sulu yağlama kaplama filminden çok daha iyidir, çünkü bu performansların tümü, kimyasal dönüşüm kaplama filmine sahip çelik tel çubuklarına eşit veya daha iyidir. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen termo-higrostat korozyon direnci testi uygulamalarında su bazlı yağlama kaplaması geleneksel kaplamaya göre daha fazla direnç gösterdiği belirlendi.

B. Ramezanzadeh, M. Akbarian, M. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, E. Alibakhshi, P. Kardar (2017): Bu yazıda trimetoksimetil silan ve tetraetil ortosilinatın karışımına dayanan hibrid bir organik-inorganik sol-jel bazlı silan kaplama (SC) ile muamele sonrası çinko fosfat dönüşüm kaplaması (ZPCC) ile ön işleme tabi tutulan korozyon koruma performansı arttırılmıştır. ZPCC ve ZPCC-SC örneklerinin mikroyapısı, yüzey morfolojisi ve kimyası, X ışını kırınım analizi, atomik kuvvet mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı spektroskopisi ve temas açısı ölçüm cihazı ile karakterize edildi. Çıplak çeliğin ve ZPCC ve ZPCC-SC tarafından tedavi edilenlerin korozyon koruma performansı elektrokimyasal empedans spektroskopisi, polarizasyon ve tuz püskürtme testleri ile

değerlendirildi. Sonuçlar, SC'nin ZPCC üzerine birikmesinin, daha yüksek su iticiliğe sahip pürüzsüz, çatlaksız ve yoğun bir film sağladığını gösterdi. Elde edilen sonuçlar, SC tarafından modifikasyondan sonra ZPCC korozyon direncinde önemli bir gelişme olduğunu doğruladı. SC, ZPCC'nin gözenekliliğini doldurarak ve elektrolit difüzyon uzunluğunu artırarak ZPCC'nin bariyer karakteristiğini belirgin bir şekilde arttırabilir. Geleneksel bir çinko fosfat dönüşüm kaplamasıyla ön işlemden geçirilmiş çeliğin işlem sonrasının yüzey morfolojisi, mikro yapısı, yüzey kimyası ve korozyon koruma performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. AFM, XRD, SEM / EDS'den elde edilen sonuçlar, düzgün, pürüzsüz, yoğun ve çatlaksız bir SC'nin ZPCC'yi kapladığını ve gözenekliliğini azalttığını ve hidrofilisiteyi azalttığını göstermiştir. EIS, EN, polarizasyon ve tuz püskürtme testlerinden elde edilen sonuçlar, ZPCC'nin SC ile işlemden geçirilmesinin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığını ortaya koydu. ZPCC'nin bariyer performansı ve su geçirmezliği silan filmin birikmesinden sonra önemli ölçüde artmıştır. Önceki raporlara kıyasla, bu çalışmada geliştirilen silan kaplama, benzersiz formülasyonu ve sertleşme durumu nedeniyle çok yüksek korozyon direnci göstermiştir.

J.E. Reyes Astivia, J.Vite Torres, G.Martinez Barrera, C.Barrera Diaz (2019): Çinko fosfat kaplamalar metallerin çevresel korozyonunu önleyebilir veya en aza indirebilir ve genellikle sonraki kaplamalar veya boyama işlemleri için baz olarak kullanılırlar. Bu çalışmada, korozyona karşı çalışacak olan karbonlu çelik fosfatlamayı gerçekleştirmek için bir mobil cihaz kullanılmıştır. Kullanılan metodoloji, metal yüzeydeki olası kirletici maddeleri elimine etmek için substratın mekanik temizliğinin yanı sıra kimyasal temizliği de içeriyor. Bunu takiben yüzeysel fosfatlama, en iyi sonuçları veren ideal koşulları bulmak için yapıldı. Son olarak, SEM ve XRD analizinden elde edilen sonuçlar, incelenen her iki yöntemden elde edilen kaplamaların morfolojisi ve yüzey kompozisyonunu göstermiştir. Uygulanan daldırma hücre yönteminin mobil sisteme kıyasla elde ettiği sonuçlar yöntemlerin güvenilirliğini göstermiştir. Mobil yüzey yöntemini kullanarak metal yüzey

kaplamaları için kullanılan metodoloji, bozulan karbon çeliği bileşenlerinin sökülmesine gerek kalmadan saha çalışmasını yapmak için kullanılabilir. Bu şekilde, parçaların sökülmesi ve taşınması ile ilgili bakım maliyetleri azaltılabilir. Ana kaplamaların daldırma yöntemleri ile özellikleri 80 ° C sıcaklıkta 15.1 µm kalınlığında bir tabaka verdi. Birincil kaplamaların mobil cihazı kullanan püskürtme yöntemiyle özellikleri daldırmaya benzer, ancak 40 ° C'de 3,6µm kalınlığında bir reaksiyon mekanizması verdi. Daha yüksek sıcaklıklarda, metal substrat hızlandırılmış korozyona uğradı. Bu nedenle, metal yüzeyde çok iyi yapışan kaplamaları olan eşit homojen bir elde elde etmek için 40 ° C'lik bir sıcaklık kullanılması önerilir.

A.El Jaouhari, A.Chennah, S.Ben Jaddi, H.Ait. Ahsaine, Z.Anfar, Y.T.Alaoui, Y.Naciri, A.Benhachemi, M.Bazzaou(2019): Çinko Fosfat (ZP), polipirrol (PPy) ve ZP / PPy kaplamaları, korozyon koruyucu olarak uygulama için galvanostatik mod kullanılarak 304 paslanmaz çelik (SS) üzerinde elektro-elektrodepozit edildi. Paslanmaz çelik yüzeyindeki farklı kaplamaların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlendi. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ fazının kimyasal bileşimi X-ışını difraksiyon analizi (XRD) ile belirlenir. % 3 NaCl çözeltisinde paslanmaz çeliğin korozyonuna karşı ZP, PPy ve ZP / PPy kaplamanın performansı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PP) gibi elektrokimyasal yöntemler ile ölçülmüştür. Elektrokimyasal analizin bu sonuçları, aynı aşındırıcı çözeltideki (% 3 NaCl) atomik absorpsiyon analizinin sonuçlarıyla 10 gün daldırma için karşılaştırıldı. Bu sonuçların tümü, ZP / PPy kaplamaların, ZP ile kaplanmayan yerlerde ve ZP / PPy kaplamanın kalınlığını artırarak polipirrol oluşumundan dolayı korozyona karşı etkili bir dirence sahip olduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışma Elektrotları

- **Yüksek karbonlu çelik tel** : 5 cm boyunda 13mm çapında çelik malzemenin bileşimi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 3.1: 1076 Çelik telin kimyasal özellikleri

Kimyasal analiz (% kütlece)									
C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ti	V	Mo
0,767	0,565	0,252	0,005	0,012	0,002	0,040		0,001	0,010
As	Sn	N	B	Pb	Ni	Cu			
	0,017	0,0027			0,065	0,115			

Yüzeyi alternatif kaplama ile kaplanmış yüksek karbonlu çelik tel (korozyon testleri için) kullanılmıştır.

- **Karşı Elektrot** : 2 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılacaktır.
- **Referans Elektrot** : Standart gümüş elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- **Polyester**: İletkenliği bakır tel ile sağlanan yüksek karbonlu çelik elektrotun yüzeyi polyester ile kaplanarak dış çevre ile olan teması kesilmiştir.
- Çinko Fosfat
- Na Stearat
- Nişasta ve Türevleri

- NaCl: Korozyon testleri için elektrolit olarak kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **Elektrokimyasal analiz cihazı (CHI 604D):**Elektrokimyasal karakterizasyon ve İmpedans eğrileri ve Tafel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.
- **Manyetik karıştırıcı :**Kaplama çözeltilerini karıştırmak için kullanılacaktır.
- **Mekanik parlatici :** Elektrot yüzeylerinin parlatılmasında kullanılacaktır.
- **Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM):** Elektrotların yüzey analizini yapmak için kullanılmıştır. Oluşan ürünün yüzey özellikleri incelenmiştir.
- **Mikrometre (Mahr (MarSurf PS1)) :**Çeliğin yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için kullanılacaktır.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere yüksek karbon çelik telden $1,32 \text{ cm}^2$ yüzey alana sahip teller 5 cm boyunda kesilerek bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılan diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek hazırlanmıştır.

Korozyon testlerinde kullanılacak olan kaplanmamış yüksek karbonlu çelik telin yüzeyi her deney öncesinde önce 150 veya 320 gritlik zımpara kağıdı ile zımparalanmış, safsızlıklar yüzeyden yok edilmiştir. Daha sonra destile su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

3.2.2. Elektrotların Çinko Fosfat Kaplanması

Çalışma elektrotları %5 derişimde $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve farklı sürelerde (3,5,10 dk) çinko fosfat kaplanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan çinko fosfat kaplı yüksek

karbonlu çelik tel, karşı elektrot olarak yüzey alanı 2 cm² olan platin (Pt) elektrot ve referans elektrot olarak da gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot kullanılmıştır. Çinko fosfat kaplı yüksek karbonlu çelik elektrot %3,5 luk NaCl çözeltisi içerisine daldırılmıştır ve açık devre potansiyeli dengeye geldikten 10⁵Hz ile 10⁻³ Hz frekans aralığında 5 mV genlik kullanılarak AC impedans ölçümleri -1,3 ile 0,5 V aralığında 5mV tarama hızı kullanılarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler ile korozyon testi tamamlanmıştır.



Şekil 3.1: Çinko Fosfat Kaplı Yüksek Karbonlu Çelik Tel

3.2.3. Elektrotların Sodyum Stearat Çözeltisi ile Kaplanması

Çalışma elektrotları %5 derişimde Ph 'sı 6 ile 10 arasında olan 70 °C sıcaklık ve farklı sürelerde (3, 5 ve 10 dk) alternatif kaplama çözeltisi ile kaplanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak alternatif kaplı çelik tel, karşı elektrot olarak yüzey alanı 2 cm² olan platin (Pt) elektrot ve referans elektrot olarak da gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot kullanılmıştır. Kaplama sonrasında %3,5 luk NaCl çözeltisi içerisine daldırılmıştır

ve açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.2. Alternatif Kaplama ile Kaplı Yüksek Karbonlu Çelik Tel

3.2.4. Anodik/ Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik ve anodik polarizasyon eğrileri üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 604D elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. Platin karşı elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot olarak kullanılarak, 0,5 M NaCl çözeltisinde katodik/anodik polarizasyon eğrileri uygun potansiyel aralığında uygun tarama hızında elde edilmiştir.

3.2.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Eğrilerinin Elde Edilmesi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 604D elektrokimyasal analiz cihazı ile platin karşı ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılarak 25°C'de 10⁵Hz ile 10⁻³Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak alternatif akım impedans ölçümleri ile Nyquist eğrileri elde edilmiştir.

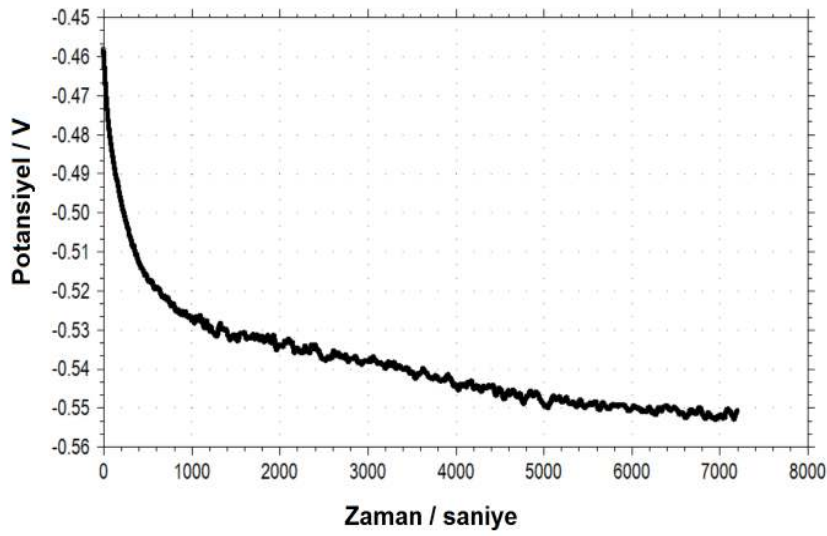
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek karbonlu çelik elektroda çinko fosfat kaplama ve sodyum stearat bazlı alternatif kaplama yapılmıştır. Çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı çelik elektrotun korozyon davranışı 25°C’de %3,5 NaCl çözeltisi içinde 2 saat bekletilerek akım potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen eğrilerden polarizasyon dirençleri, korozyon potansiyelleri ve akım-potansiyel eğrileri ile kaplamaların korozyon davranışları araştırılmıştır. Yüksek karbonlu çelikte uygulanan çinko fosfat kaplamaya alternatif sodyum stearat kaplama için uygulanan kaplama sıcaklığı ve kaplama süresinin çinko fosfat kaplama ile kıyaslanarak çeliği koruyuculuğu üzerine etkisi belirlenmiştir.

4.1. Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi

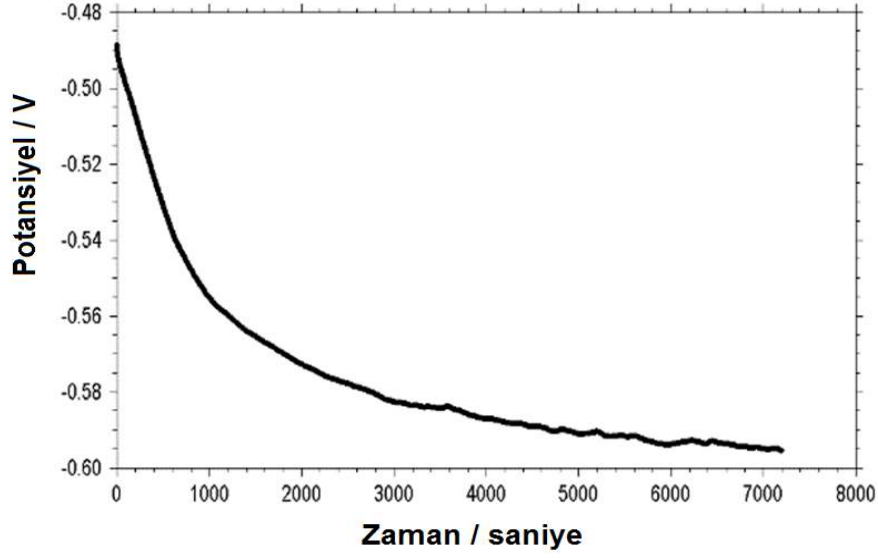
Metallerin korozyon davranışlarını niteliksel olarak anlamayı sağlayan yöntemlerden en basiti elektrokimyasal bir korozyon ölçme tekniği olan açık devre potansiyeli ölçüm tekniğidir. Açık devre potansiyeli değeri metalin çözelti ortamında meydana gelecek olan korozyon reaksiyonlarına hassasiyeti hakkında bilgi veren termodinamik parametredir. Çeliğin elektrolit ile denge haline ulaştığı zamana bağlı açık devre potansiyeli ölçüm yöntemi kullanılarak kaplanmamış elektrotun, çinko fosfat kaplı elektrotun ve sodyum stearat kaplı elektrotun Açık devre potansiyeli E_{OCP} – zaman eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te gösterilmiştir.

Şekil 4.1 de kaplamasız çelik elektrotun 25°C’de %3,5 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyelinin (OCP) zamanla değişimi verilmiştir. Klorür ortamında OCP’nin ilk 1000 s ‘de negatif potansiyele kaydığı görülmektedir. Bu değişim çelik numune yüzeyinde çözünmenin yavaşladığını göstermektedir. OCP 1000 s’den itibaren $\sim -0,53$ V potansiyele kaydıktan sonra daha kararlı bir potansiyel değerinde kalmıştır. 1000 s ve 7000 s aralığında OCP küçük değişimler göstermektedir.



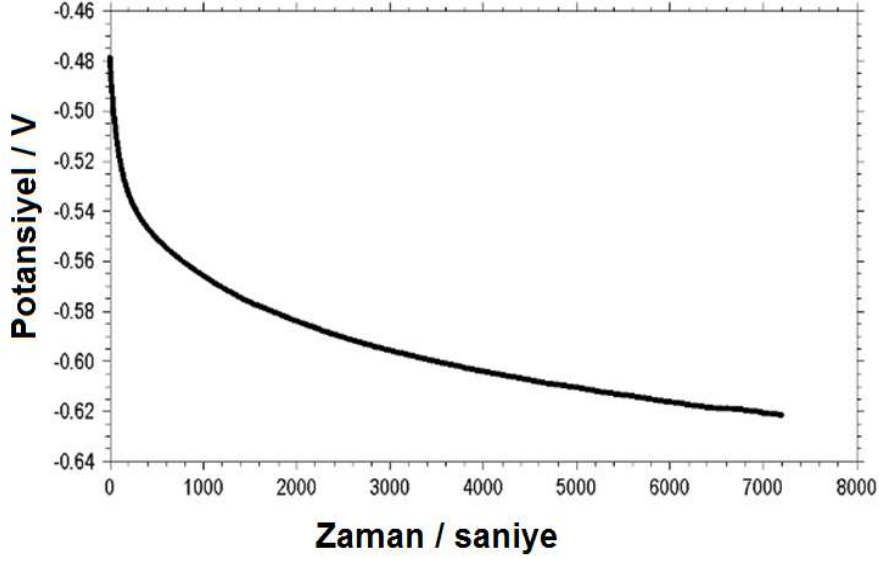
Şekil 4.1: Kaplanmamış çelik elektrotun E_{ocp} -zaman eğrisi

Şekil 4.2 de 70 °C’de çinko fosfat kaplı çelik elektrotun 25°C’de %3,5 NaCl çözeltisi içinde OCP-zaman değişimi verilmiştir. Klorür ortamında OCP’nin ilk 800 s ‘de negatif potansiyele kaydığı görülmektedir. Budeğişim çelik numune yüzeyinde çözünmenin yavaşladığını göstermektedir. OCP 800 s’den itibaren $\sim -0,54$ V potansiyele kaydıktan sonra daha kararlı bir potansiyel değerinde kalmıştır. 3000 s ve 7000 s aralığında OCP küçük değişimler göstermektedir



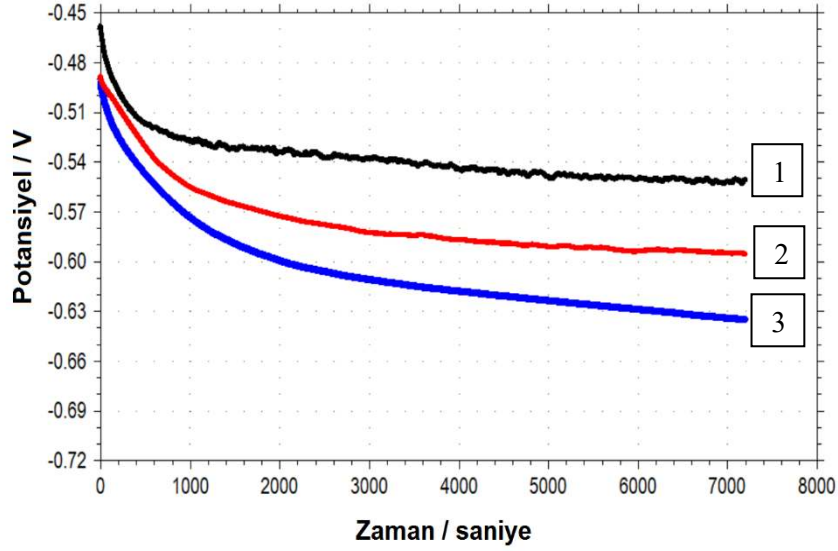
Şekil 4.2: 70°C’de Çinko fosfat kaplanmış çelik elektrotun Eocp-zaman eğrisi

Şekil 4.3 de 70°C ’de sodyum stearat kaplı çelik elektrotun 25°C’de %3,5 NaCl çözeltisi içinde OCP-zaman değişimi verilmiştir. Klorür ortamında OCP’nin ilk 400 s ’de negatif potansiyele kaydığı görülmektedir. Budeğişim çelik numune yüzeyinde çözünmenin yavaşladığı anlamına gelmektedir OCP 400 s’den itibaren ~-0,55 V potansiyele kaydıktan sonra daha kararlı bir potansiyel değerinde kalmıştır.



Şekil 4.3:70°C’de Sodyum stearat kaplanmış çelik elektrotun E_{ocp} -zaman eğrisi.

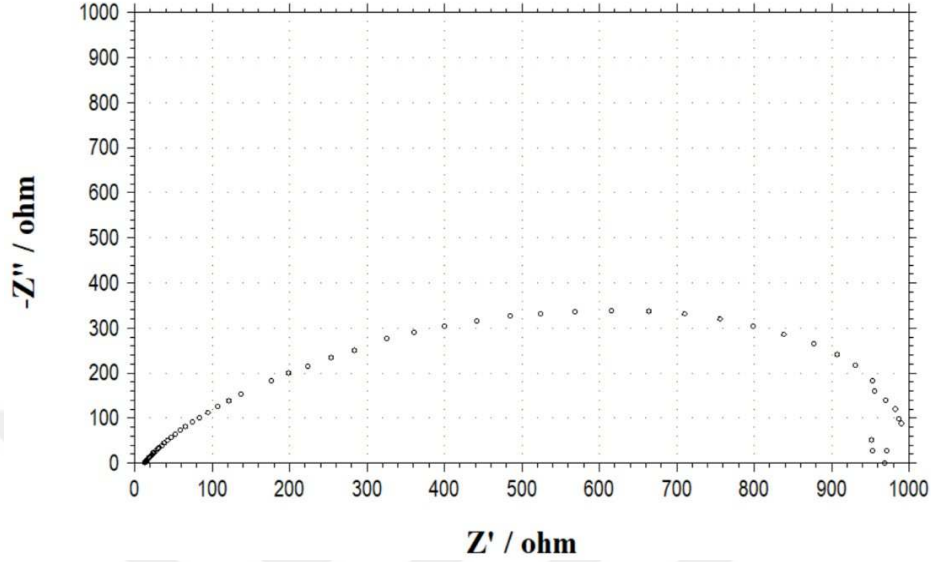
Kaplanmamış çelik, 70°C’de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı çelik elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde OCP- zaman değişimleri Şekil 4.4’te verilmektedir. Şekil de görüldüğü gibi sodyum stearat ve çinko fosfat kaplı elektrotların OCP değeri katodik yönde gelişerek kaplanmamış elektrota kıyasla korozif ortama karşı kararlı bir şekilde dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 4.4: Kaplanmamış (1), 70°C’de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearat kaplı (3)çelik elektrotun E_{OCP} -zaman eğrisi

4.2. Nyquist Eğrileri

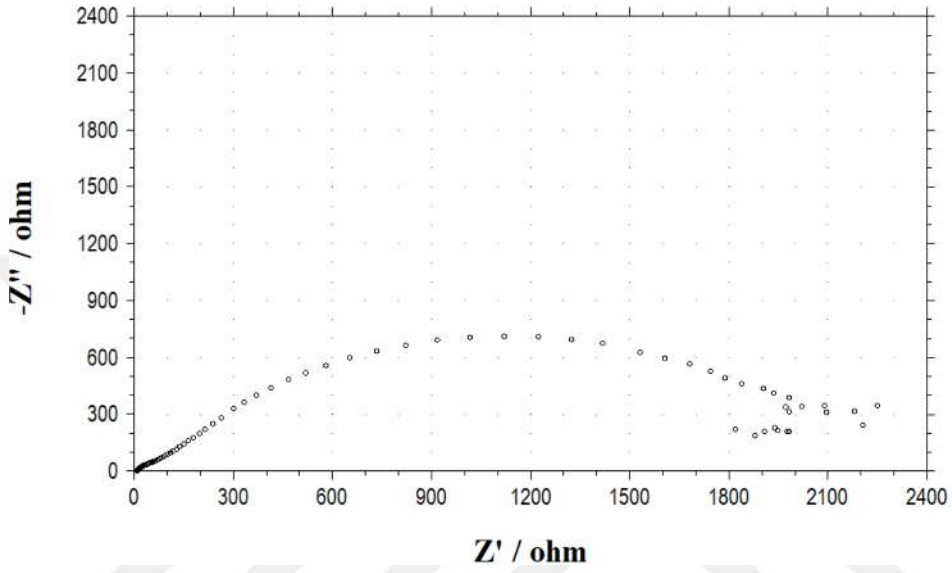
Şekil 4.5’te çelik elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi görülmektedir. Elde edilen Nyquist eğrisi yüksek frekans bölgesinde başlayıp düşük frekans bölgesinde kapanan basık bir yarım daireden oluşmaktadır. Polarizasyon direnci basık yarım dairenin çapından belirlenmektedir. Elde edilen eğriden çelik elektrotun %3,5 luk NaCl çözeltisinde polarizasyon direnci (R_p) 1010ohm olarak belirlenmiştir.



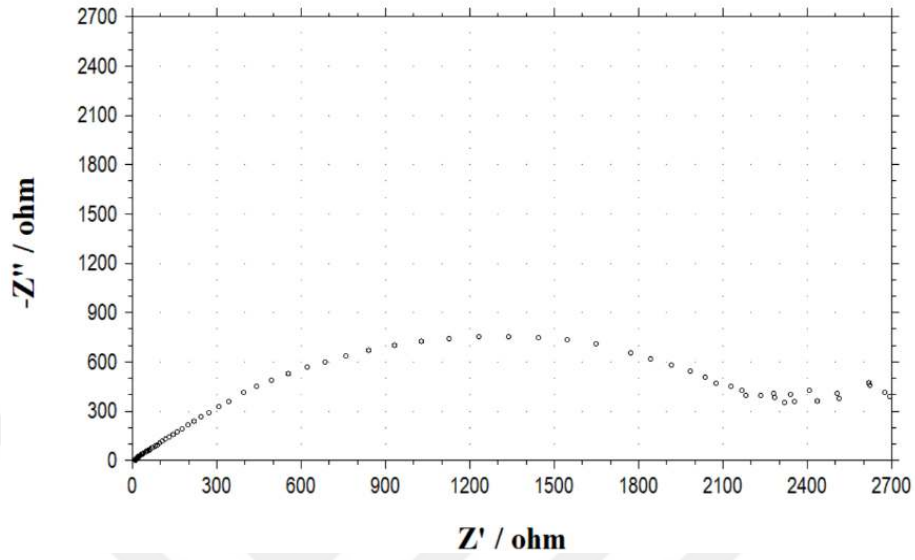
Şekil 4.5: Kaplanmamış çelik elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi.

Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’de 70°C sıcaklıkta 3, 5 ve 10 dakika çinko fosfat kaplanan elektrotların Nyquist eğrileri verilmektedir. Çinko fosfat kaplama süreleri 3dk’dan 10 dk’ya çıktığında elde edilen basık yarım dairenin çapında arttığı eğrilerde görülmektedir. Artan çinko fosfat kaplama süresi ile birlikte polarizasyon direncinin arttığı dolayısı ile elektrot yüzeyindeki kaplamanın koruyuculuğunun arttığı görülmüştür. Kaplama süresini arttırmak, çinko fosfat tabakasının çelik yüzeyine daha fazla tutunmasını sağlamıştır. 10 dakika kaplamanın uygun bir çinko fosfat kaplama tabakası için yeterli bir süre olduğu belirlenmiştir. 3 dakika kaplamada çinko fosfat kaplanan elektrotun yüzeyinde zayıf bir kaplama olduğu ve koruyucu tabakanın yeterli olmadığı polarizasyon dirençlerinden görülmektedir. Çelik elektrotun çinko fosfat ile 3 dakika kaplanmasında 2300 ohm, 5 dakika 2520 ohm ve 10 dakika da ise 4200 ohm polarizasyon direnci ölçülmüştür. Polarizasyon direnci 10 dakika kaplamada kaplanmamış elektroda kıyasla yaklaşık dört kat, 3dk kaplamaya kıyasla yaklaşık 2 kat daha fazla artmıştır. Bu değerlerden

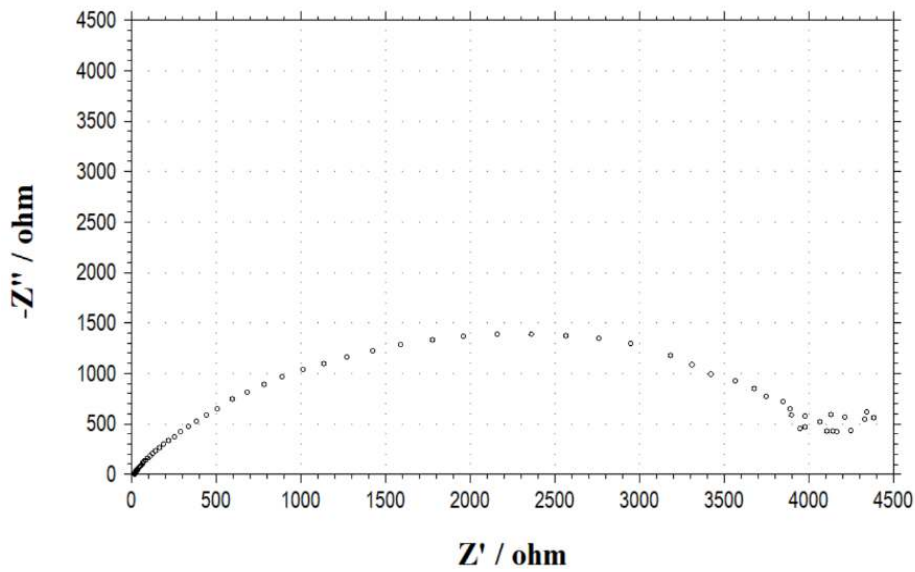
10 dakika kaplama sonucunda çelik yüzeyinde koruyucu bir film tabakasının oluştuğu söylenebilir.



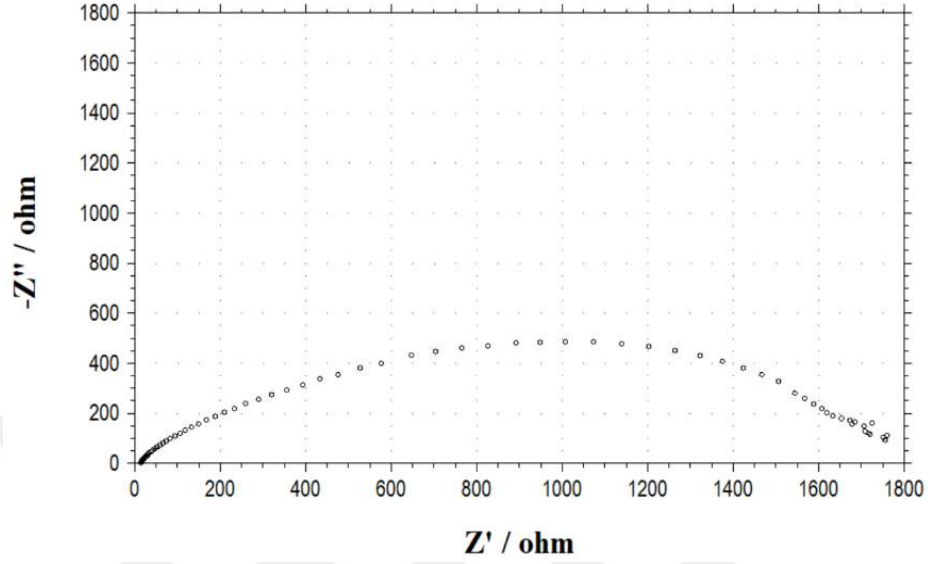
Şekil 4.6: 70°C’de Çinko fosfat kaplı (3 dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi



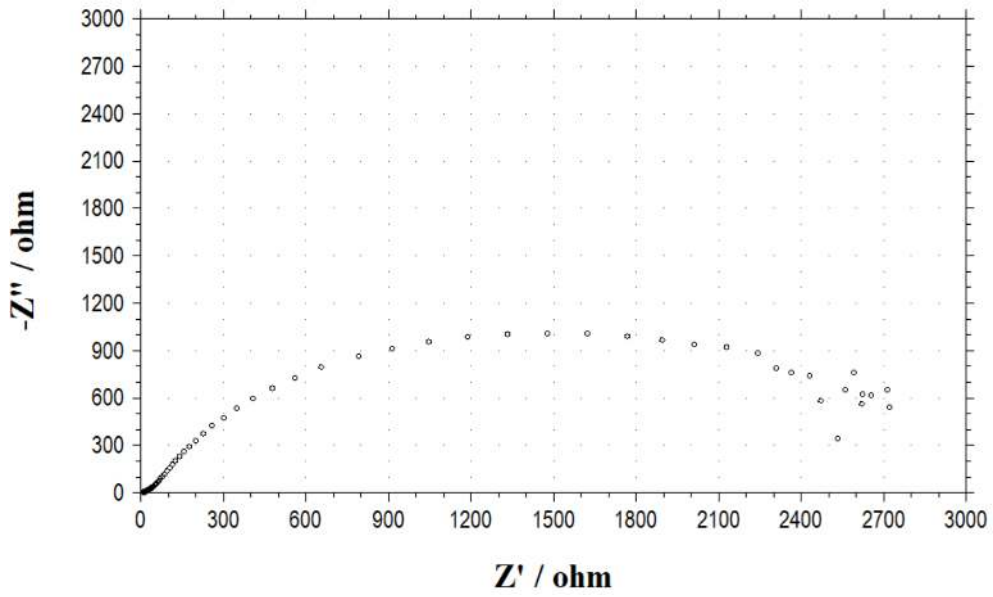
Şekil 4.7: 70°C’de Çinko fosfat kaplı (5dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi



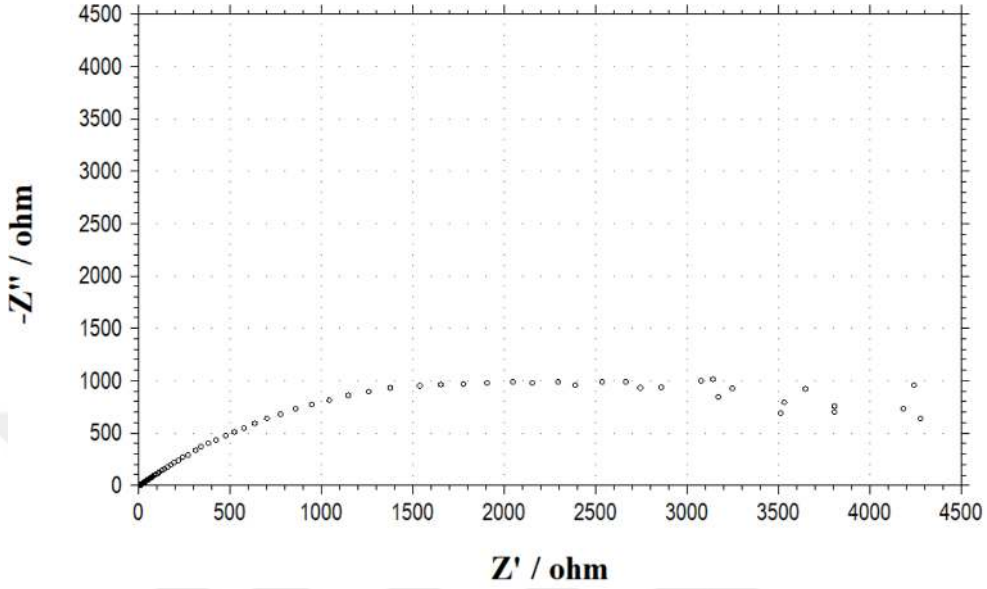
Şekil 4.8: 70°C’de Çinko fosfat kaplı (10dakika) elektrotun 25 °C %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrisi



Şekil 4.9: 70°C’de Sodyum stearat kaplı (3dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi

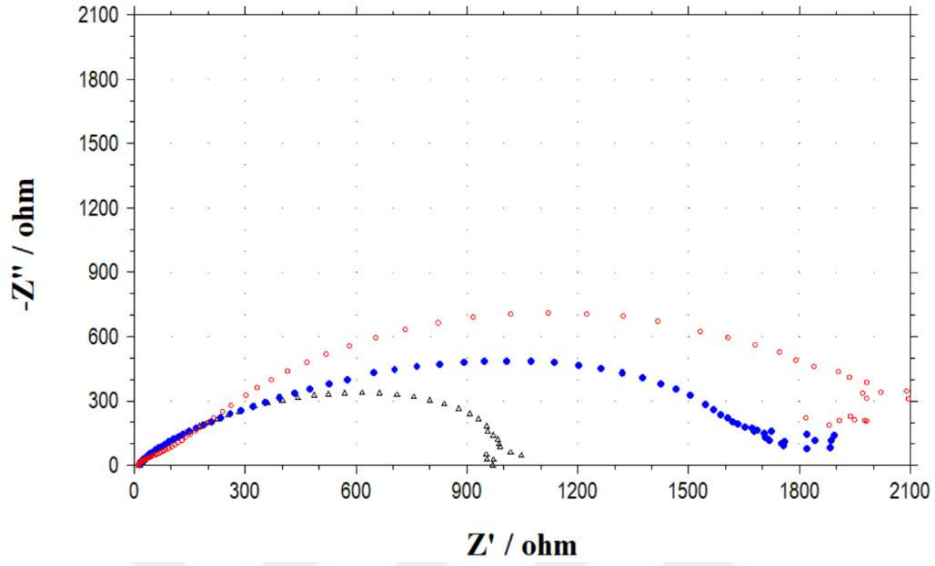


Şekil 4.10: 70°C’de Sodyum stearat kaplı (5dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi

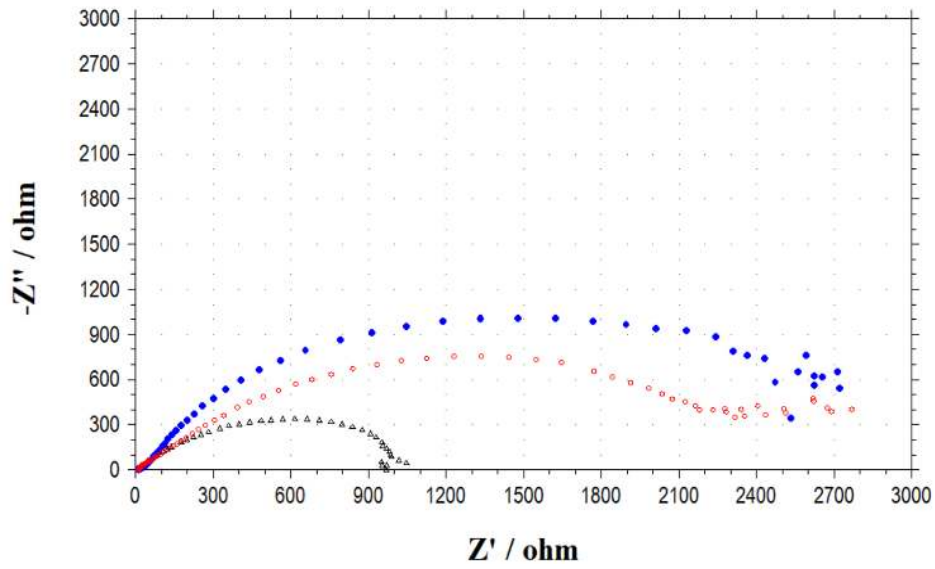


Şekil 4.11: 70°C’de Sodyum stearat kaplı (10 dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi.

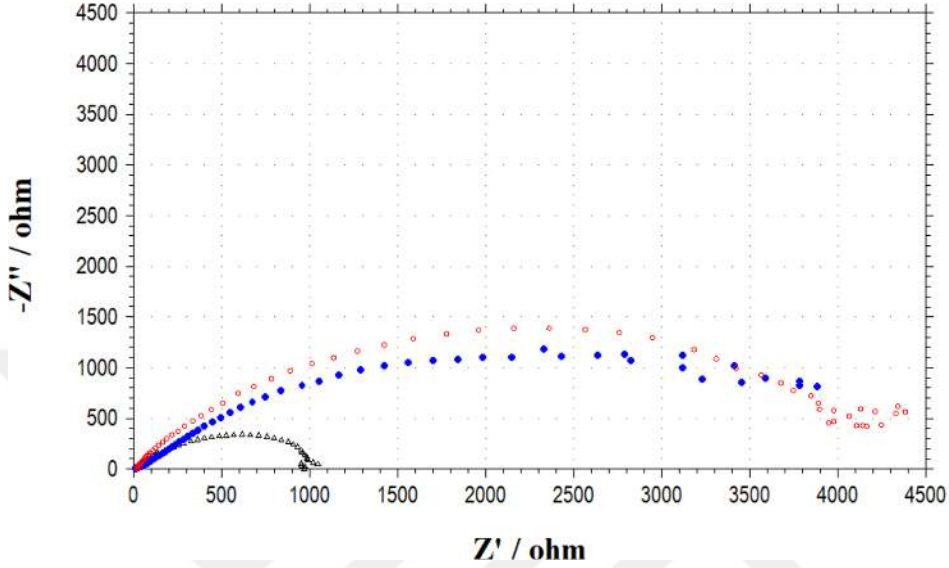
Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de 70°C’de sodyum stearat kaplı olan elektrotun Nyquist eğrileri verilmiştir. Elektrotun sodyum stearat kaplama süreleri 3 dakikadan 10 dakikaya çıktığında Nyquist grafiğinin çapının arttığı eğrilerden görülmektedir. Kaplama süresini arttırmak, sodyum stearat tabakasının çelik yüzeyine tutunması ve korozyon direncini arttırmaktadır. Kaplama süresini 10 dakikaya çıkarmak uygun bir kalın kaplama tabakası oluşması, kaplamanın elektrot yüzeyine homojen bir şekilde kaplanması için yeterli bir süre olduğu görülmektedir. 3 dakika sodyum stearat kaplanan elektrotun yüzeyinde kaplamanın yetersiz olması nedeni ile çelik yüzeyi korozyona uğramıştır. Şekil 4.9’da, elektrotun sadece 3 dakika kaplamadan sonra korozyon direncine etkisi 1880 ohm, iken artan kaplama süresi ile direnç 5 dakikada 3000 ohm, 10 dakikada kaplama ile 4300-ohm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12: Kaplanmamış (Δ), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (o) ve Sodyum stearat kaplı ($\bullet$) elektrotların (3 dakika) Nyquist grafikleri



Şekil 4.13: Kaplanmamış (Δ), 70°C'de Çinko fosfat kaplı(o) ve Sodyum stearat kaplı ($\bullet$) elektrotların (5 dakika) Nyquist grafikleri



Şekil 4.14: Kaplanmamış (Δ), 70°C'de Çinko fosfat kaplı(o) ve Sodyum stearat kaplı ($\bullet$) elektrotların (10 dakika) Nyquist grafikleri

Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14 'te kaplanmamış, 70°C'de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotlarının kaplama sürelerinin 3, 5 ve 10 dakika olduğu ve 25°C 'de %3,5 NaCl çözeltisi içindeki 5 mV genlik uygulanarak elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Kaplanmamış elektrotun yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru daha küçük çaplı bir lup oluşturduğu gözlemlenmiştir. Direnci ise 1010 ohm olarak ölçülmüştür. Bu üç grafik incelendiğinde farklı kaplama sürelerinde en düşük dirence sahip olan elektrotun kaplanmamış elektrot olduğu görülmüştür. Şekil 4.12 'de çinko fosfat kaplamanın direnci 2300 ohm iken sodyum stearat kaplamanın direnci 1880 ohm olarak belirlenmiştir. Her iki ortamda elektrot yüzeyinde homojen bir kaplama meydana gelmiştir. Kaplama sürelerinin artmasıyla birlikte her iki kaplamanın polarizasyon direnci (yarım daire çapı (R_p)) artmıştır. Kaplama süresi artırılarak kaplanan çinko fosfat ve sodyum stearat kaplamanın çelik

yüzeyinde tutunmasının artmasıyla polarizasyon dirençlerinin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1: 70°C’de Çinko fosfat ve sodyum stearat kaplı elektrotların %3.5 NaCl içindeki polarizasyon dirençleri

Kaplama süresi(dk)	Fosfat Kaplama polarizasyon direnci Rp(ohm)	Sodyum stearat Kaplama polarizasyon direnci Rp(ohm)
3	2300	1880
5	2520	3000
10	4200	4300

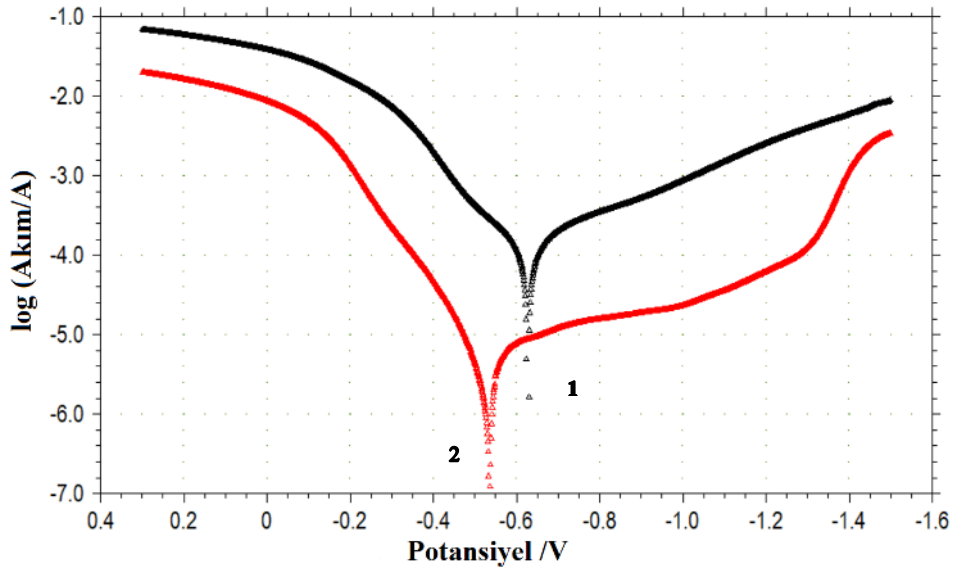
Çizelge 4.1’de 70°C’de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların 3 dakika, 5 dakika ve 10 dakika kaplama süresinde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Sodyum stearat kaplamanın polarizasyon direncinin çinko fosfat kaplamaya göre 5 ve 10 dakika kaplamalarda daha yüksek olduğu görülmüştür. Polarizasyon direncinin (R_p) yüksek olması metalin korozyona karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Hem sodyum stearat kaplamada hem de çinko fosfat kaplamada kaplama süresi arttıkça polarizasyon direnci artmaktadır.

4.3. Akım-Potansiyel Eğrileri

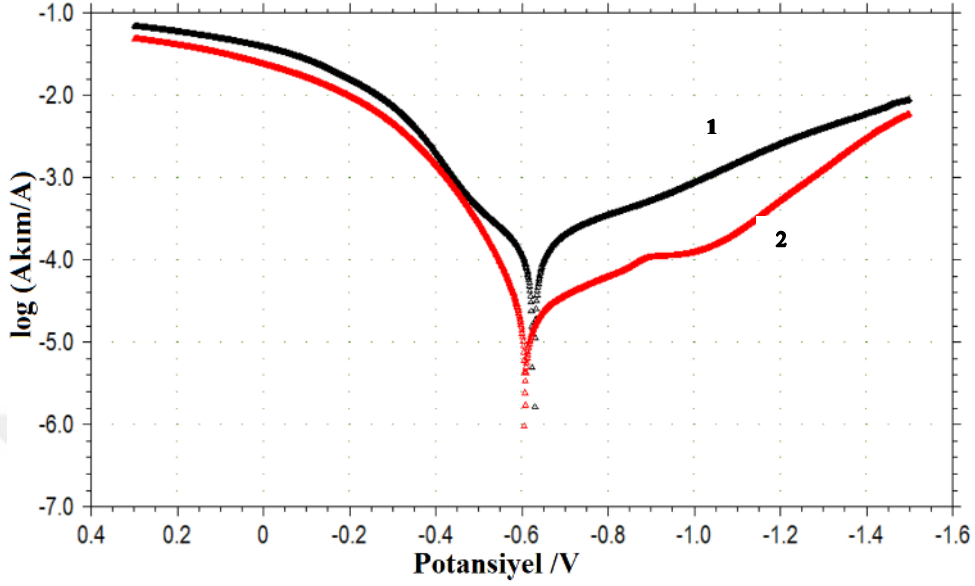
%3,5 NaCl içerisinde kaplanmamış elektrotun ve çinko fosfat kaplı (10 dakika) elektrotun atmosfere açık koşullarda elde edilen akım potansiyel eğrisi Şekil 4.15’de verilmektedir. Eğrilerde görüldüğü gibi kaplanmamış elektrotun korozyon potansiyeli $\sim -0,624$ V, çinko fosfat kaplı elektrotun OCP değeri $\sim -0,549$ V olarak ölçülmüştür. OCP değeri çinko fosfat kaplama ile pozitif yönde kaymaktadır. OCP değerinden itibaren katodik yöne doğru gözlenen akım artışı hidrojen

indirgenmesine karşılık gelmekte ve anodik yönde akım artışı çeliğin yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. (Ongun Yüce, 2005;)

Akım potansiyel eğrilerinde anodik ve katodik yönde belirlenen akım değerlerinin çinko fosfat kaplamada daha düşük olduğu görülmektedir. Akımda görülen bu azalmanın nedeni çinko fosfat kaplamanın anodik yönde metalin çözünmesi ve katodik yönde hidrojen çıkışını baskılaması ile ilgilidir.

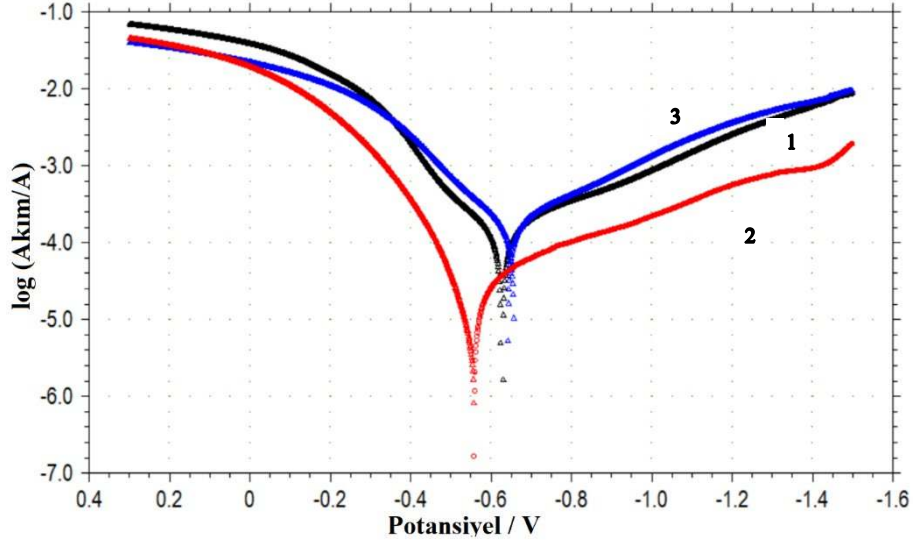


Şekil 4.15 : Kaplanmamış(1) ve 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2)elektrotların (10 dakika) akım-potansiyel eğrileri



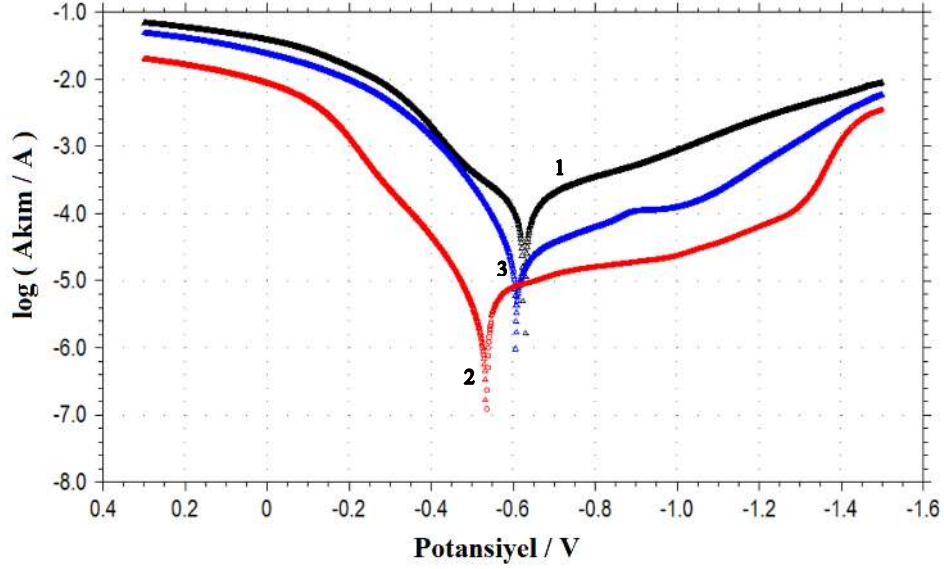
Şekil 4.16: Kaplanmamış (1) ve 70°C'de Sodyum stearat kaplı (2) elektrotların (10 dakika) akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.16'da kaplanmamış ve 70°C'de sodyum stearat ile kaplı (10 dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisinde kaplanmamış elektrotun korozyon potansiyeli -0.610 V iken sodyum stearat kaplı elektrotun korozyon potansiyeli 10 mV pozitif değere kayarak -0,600 V olarak belirlenmiştir.



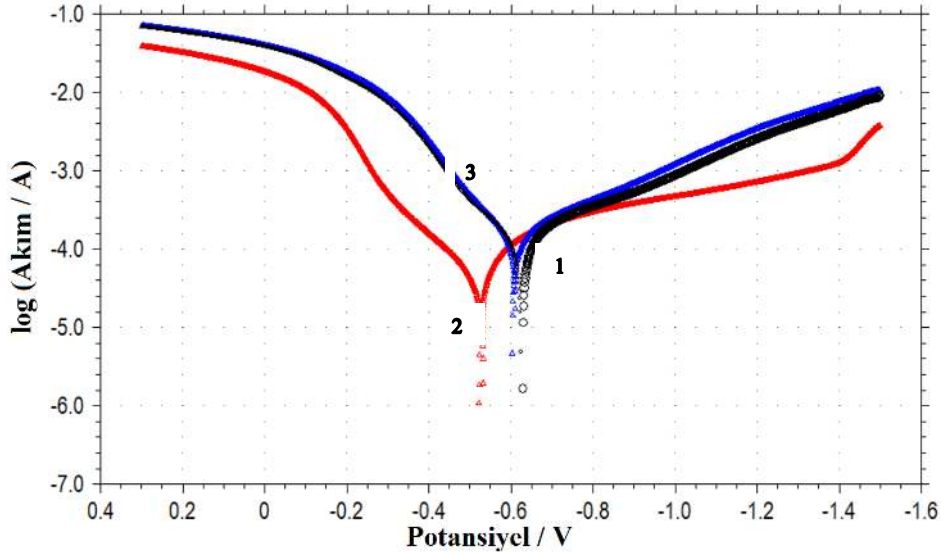
Şekil 4.17: Kaplanmamış (1), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearat kaplı (3) elektrotların (3 dakika) akım-potansiyel eğrileri

Kaplanmamış çelik, 70°C'de 3 dakikada çinko fosfat ve sodyum stearat kaplı elektrotların %3,5 NaCl ortamında atmosfere açık koşullarda elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 4.17'de verilmektedir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisinde kaplanmamış elektrotun korozyon potansiyeli $\sim -0,640$ V iken çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların OCP değerleri sıra ile $\sim -0,570$ V ve $-0,650$ V olarak görülmektedir. Çinko fosfat kaplı elektrotun 70 mV daha pozitif değere kaydığı görülmüştür. Anodik ve katodik yönde akım değerleri sodyum stearat kaplamada çinko fosfat kaplamaya kıyasla daha az azaldığı görülmüştür. Fakat, elektrotların anodik yönde yaklaşık 600 mV polarize edildiklerinde stearat kaplamanın fosfat kaplama kadar etkin bir koruma sağladığı görülmektedir. Her iki kaplamanın da yüzeyde koruyucu bir katman oluşturduğu akım-potansiyel eğrisinden görülmektedir. Çinko fosfat kaplamanın sodyum stearat kaplamaya göre OCP değeri daha pozitifdir.



Şekil 4.18 : Kaplanmamış (1), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearat kaplı (3) elektrotların (5 dakika) akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.18'de kaplanmamış çelik, çinko fosfat kaplı ve Sodyum stearat ile kaplı (5dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisinde kaplanmamış elektrotun OCP değeri $\sim -0,650$ V iken 5 dakika kaplama süresi ile çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların OCP değerlerinin anodik yönde kayarak yüzey koruyucu özelliklerinin arttığı görülmüştür. Çinko fosfat kaplı elektrot OCP değeri $\sim -0,540$ V sodyum stearat kaplı elektrotun ki ise 3 dk kaplamaya kıyasla 50 mV daha pozitif değere kayarak $\sim -0,600$ V'tur.



Şekil 4.19: Kaplanmamış (1), 70°C'de Çinko fosfat kaplı (2) ve Sodyum stearate kaplı elektrotların (10dakika) akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.19'da ise kaplanmamış, 70°C'de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat ile kaplı (10 dakika) elektrotun 25 °C de %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisinde kaplanmamış elektrotun OCP değeri $\sim -0,630$ V iken 10 dakika kaplama süresi ile çinko fosfat kaplı elektrotların OCP değerinin anodik yönde kayarak yüzey koruyucuğu artarken, sodyum stearat kaplı elektrotların aynı koruyucu etkiyi göstermediği görülmüştür. Çinko fosfat kaplı elektrot OCP değeri $\sim -0,520$ V sodyum stearat kaplı elektrotun OCP değeri ise $\sim -0,620$ V'tur.

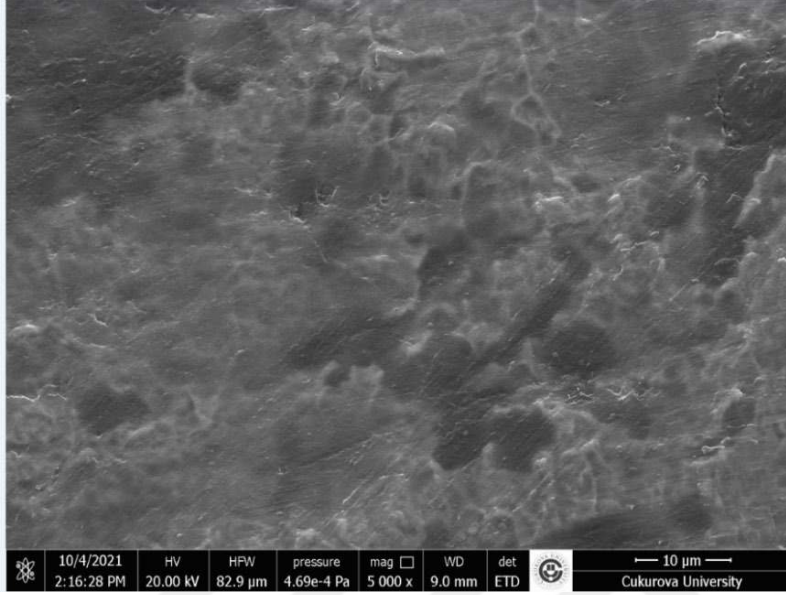
Çizelge 4.2 : Kaplanmamış, 70°C’ de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat ile kaplı elektrotların %3,5 NaCl içinde OCP değerleri.

Kaplama Süresi (dk)	Kaplanmamış elektrot OCP değeri (V)	Fosfat kaplı elektrotun OCP değeri (V)	Sodyum stearate kaplı elektrotun OCP değeri (V)
3	-640	-570	-650
5	-650	-540	-600
10	-630	-520	-620

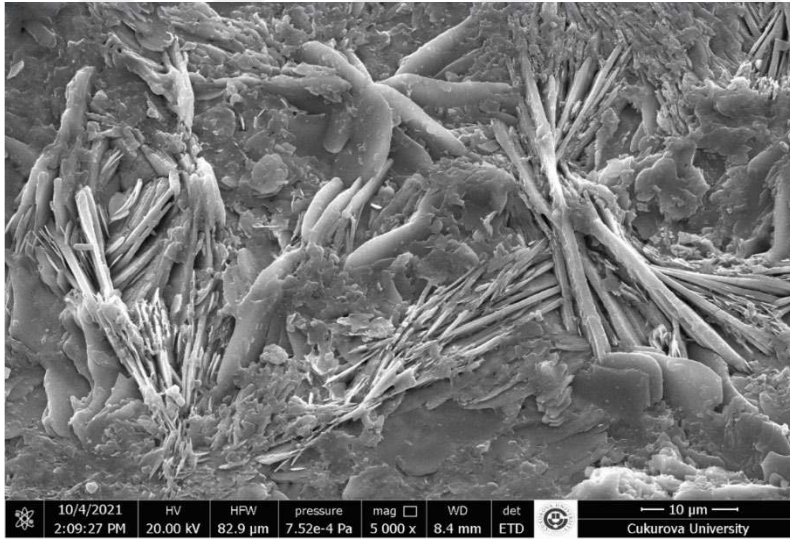
Kaplama süresinin artmasıyla, çinko fosfat kaplama ve sodyum stearat çelik yüzeye kaplanması ve korozyon koruması için uygun bir kalınlık oluşması için yeterli zamana sahip olmaktadır. Çalışmalar sonunda çinko fosfat ve sodyum stearat çelik yüzeyini tamamen kapladığı söylenebilir. Çinko fosfat kaplamada, kaplama süresi çok uzun olursa, kaplamada fosfat kristallerinin büyümesi nedeniyle kaplamanın kalitesi ve koruyucu özelliği azalmaktadır (Yaman ve ark., 2021). Sodyum stearat kaplamada ise çözelti çelik yüzeyinde aşırı kalınlaşarak topaklaşır ve homojenlikten uzaklaşarak kurutma aşamasında çatlaklar oluşmaktadır. Bu durum korozyon direncinin olumsuz yönde etkilenmesine sebep olmaktadır. Kaplamaların kalitesini azaltan, gözenekliliği ve çatlamayı artıran iç strese neden olduğu literatürde belirtilmektedir (Asadi ve ark., 2015).

Sodyum stearat ve çinko fosfat elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin korozif ortamdan yalıtılmasına yol açar ve böylece korozyon hızını azaltan bir koruyucu bariyer oluşturur. Elde edilen akım- potansiyel eğrilerinde çinko fosfat ve sodyum stearat kaplama akım değerlerini azaltarak çelik yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmuştur.

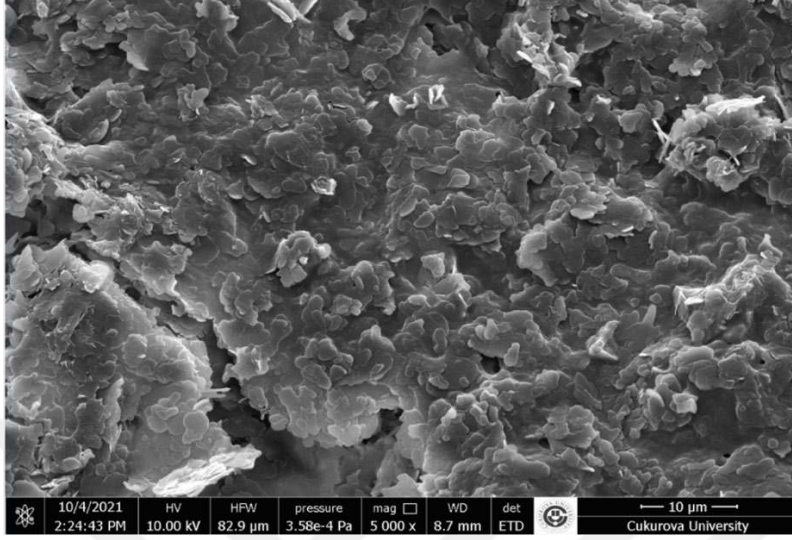
4.4 SEM Görüntüleri



Şekil 4.20: Kaplanmamış çeliğin SEM görüntüsü



Şekil 4.21: 70°C'de Çinko fosfat kaplı çeliğin yüzey görüntüsü



Şekil 4.22: 70°C’de Sodyum stearat kaplı çeliğin SEM görüntüsü

Kaplanmamış, çinko fosfat ve sodyum stearat kaplanmış çelik elektrotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22 ‘de verilmiştir. Görüntülerde kaplanmamış elektroda kıyasla çinko fosfat tabakası ve sodyum stearat tabakası açıkça ayırt edilmektedir. Sodyum stearat kaplamanın çinko fosfat kaplamaya göre daha homojen dağıldığı Şekil 4.22’den görülmektedir. Kaplanmamış elektrodun yüzeyi Şekil 4.20’de görüldüğü gibi düz bir yapıdadır. Çinko fosfat kaplı çelik yüzeyi incelendiğinde ise yüzeyde iğnemsî yapılarda çinko fosfat birinkitilerin oluştuğu ve yüzeyin tamamen çinko fosfat kaplandığı Şekil 4.21 de görülmektedir. Sodyum stearat kaplamada ise çelik yüzeyinde daha fazla grintili çıkıntılı bir yapı oluşmaktadır. Her iki kaplamanın yüzeyi kapattığı Şekil 4.21 ve 4.22 de görülmektedir.

Çizelge 4.3 de kaplanmamış, 70°C’de çinko fosfat ve sodyum stearat kaplı çelik elektrotların Mahr (MarSurf PS1) cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir. Sodyum stearat kaplı çelik elektrotun yüzey pürüzlülüğü çinko fosfat elektrottan daha yüksek belirlenmiştir. Bu durum SEM görüntüleriyle uyumludur.

SEM görüntülerinde sodyum stearat kaplı elektrotun yüzeyi daha girintili bir yapıda olduğu Şekil 4. 20-4.22’de görülmektedir.

Çizelge 4.3 Kaplanmamış, 70°C’de çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı elektrotların yüzey pürüzlülük ölçümleri.

Çelik	Yüzey Pürüzlülük Ölçümü (μm)
Kaplanmamış elektrot	1,84-2,10
Çinko fosfat kaplı elektrot	2,50-4,41
Sodyum stearat kaplı elektrot	4,40-7,48

70°C ‘de sodyum stearat ve çinko fosfat kaplı çeliğin SEM görüntülerinde sodyum stearat kaplamanın çelik yüzeyinde, çinko fosfat kaplı olan çeliğin yüzey yapısından farklı olarak girinti-çıkıntı oluşturduğu görülmüştür. Çelik yüzeyinde oluşan bu yapı yüksek karbonlu çeliğin soğuk deformasyonunda avantaj sağlayabilecek özelliktedir. Soğuk deformasyon (çeliğin hadde içinden geçişi) sırasında çeliğin yüzeyine tutunup sürtünmeyi azaltan sabunların (yağlayıcı), çelik yüzeyine daha çok tutunmasını sağlayacaktır. Sodyum stearat kaplamanın girintili-çıkıntılı yapı oluşturması, sabunun bu minik çukurlara yerleşerek kayganlığı arttırmasını ve deformasyonu sırasında sürtünmeyi aza indirmesini sağlayacaktır. Aynı zamanda çinko fosfat kaplı ve sodyum stearat kaplı olan elektrotların yüzey pürüzlülük ölçümü sonuçları (Çizelge 4.3), sodyum stearat kaplı olan elektrot yüzeyinin daha pürüzlü (girinti-çıkıntı) olduğunu desteklemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çeliğin korozyonu önlemek için sanayide kullanılan çinko fosfat kaplamaya alternatif olarak sodyum stearat kaplamalar 70°C’de 3,5 ve 10 dakika sürelerde yapılmıştır ve aynı koşullarda çinko fosfat kaplamalar ile kıyaslanmıştır. Kaplamaların çeliğin korozyonuna etkileri %3,5 NaCl çözeltisinde eğrileri, EIS tekniği ve SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde, çinko fosfat ve 3 dakika, 5 dakika kaplama süresine sahip sodyum stearat kaplamalarda akım değerlerinin kaplanmamış elektrota kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum her iki kaplamada yüzeyde bir film oluşarak anodik ve katodik yönde gerçekleşen reaksiyonları yavaşlatmaktadır. Çinko fosfat kaplamada oluşan daha düşük akım değerlerinden sodyum stearata kıyasla daha koruyucu bir film oluştuğu söylenebilir.

Nyquist eğrilerinde kaplanmamış çelik elektrotun polarizasyon direnci 1010ohm iken 70°C ‘de 5 dakika kaplama süresinde çinko fosfat kaplama direnci 2520 ohm iken sodyum stearat kaplamada bu direnç 3000 ohm olmuştur. Kaplama yapılan çeliğin polarizasyon direnci kaplanmamış elektrota göre artmıştır. Bu durum korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Çinko fosfat kaplamada polarizasyon direnci sodyum stearat kaplamaya kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu durum akım potansiyel eğrileriyle uyumludur.

Her iki kaplama çözeltisinin etkinliğinin olduğu görülmektedir. Ancak çinko fosfat kaplamanın elektrot yüzeyinde, yüzey pasivasyonu ve bariyer özelliklerinden dolayı çeliğin korozyon direncini arttırdığını, daha kararlı bir film tabakası oluşturduğu ve etkinliğinin sodyum stearata oranla daha fazla olduğu görülmüştür. Her iki kaplama çözeltisinin de %3,5 NaCl ortamında yüksek karbonlu çeliğin korozyonunu yavaşlattığı belirlenmiştir. Sodyum stearat kaplamanın çelikler için koruyuculuğunun artırılması; farklı derişim, kaplama çözeltisi sıcaklığı, çözelti

bileşimi, pH ve uygulanacak olan anodik potansiyel ve süreler değiştirilerek geliştirilebilecektir.

Çalışmamızda çinko fosfat kaplamanın sodyum stearat kaplamaya oranla daha iyi korozyon direnci gösterdiği ölçümler ile belirlenmiştir fakat ticari alanda bir çok amaç ile kullanılan çinko fosfatın soğuk deformasyon prosesi gereği hidroklorik asit ile çalışılıyor olmasından dolayı insan sağlığına ve çevreye olan zararı bilinmektedir. Asit tüketiminin fazla olması, asit bertarafı ve kullanıma bağlı olarak çinko fosfat prosesinde meydana gelen çamur bertarafı maliyeti arttırmaktadır. Alternatif kaplamanın da çelik üzerinde korozyon direncinde etkin olduğu verilerle görülmüştür. Yüksek karbonlu çeliğin soğuk deformasyonunda çinko fosfat kaplama prosesinde kullanılan, hidroklorik asit kullanımına ihtiyaç duymadan çelik yüzeyine sodyum stearat ile kaplama yapılabilir. Çinko fosfat kaplamaya oranla daha çevreci olduğu için inhibitör olarak önerilir.

KAYNAKLAR

- Akbarian, M., Ramezanzadeh, M, Madavian, M, Alibakhshi, E., Kardar, P., (2017) Corrosion Protection of Steel with Zinc Phosphate Conversion Coating and Post-Treatment by Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Based Silane Film ., Journal of The Electrochemical Society.,(146(6):C224-C230).
- Al-Swaidani, A.M., (2017) Modified zinc phosphate coatings: a promising approach to enhance the anti-corrosion properties of reinforcing steel., MOJ Civil Engineering., (3:5).
- Asadi, V., Danaee, I., Eskandari, H., (2015) The Effect of Immersion Time and Immersion Temperature on the Corrosion Behavior of Zinc Phosphate Conversion Coatings on Carbon Steel., Materials Research., (18(4): 706-713).
- Astivia, J.E.R., Torres, J.V., Barrera, G.M., C. Barrera Diaz, C.B., (2019)., Properties of Zinc Phosphate Coating on Carbon Steel Using a Thermostatic Cell and a Mobile System., Annals of Chemical Science Research., (2:2688-8394).
- Aly, A.A. (2006). Preparation, Characterization and Evaluation of Anionic Starch Derivatives as Flocculants and for Metal Removal., (58: 391–400).
- B. Díaz, L. Freire, M. Mojó, X.R. Nóvoa (2015)., Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties., Journal of Electroanalytical Chemistry., (737:174-183).
- Badea, G.E., Caraban, A., Sebesan, M., Dzitac, S., Cret, P., Setel, A., Polarisation Measurements Used For Corrosion Rates Determination., Journal Of Sustainable Energy., (1:2067-5538).
- Biresaw, G. Erhan, S.M. (2002)., Solid lubricant formulations containing starch–soybean oil composite. Journal of the American Oil Chemists' Society. (79, 291–296).

- Çatal, S., (2007)., Alüminyumun Yüzeyindeki Oksit Tabakasının Fosforik Asit(H_3PO_4) Anodizing Yöntemiyle Geliştirilmesi., Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (22-1).
- Gariety, M Ngaile, G. Altan, T. (2006)., Evaluation of new cold forging lubricants without zinc phosphate precoat. International Journal of Machine Tools & Manufacture (47:673–681).
- Jaouhari, A.E., Chennah, A., Jaddi, S.B., Ahsaine, H.A., Anfar, Z., Alaoui, Y.T., Naciri Y., Benlhachemi, A., Bazzaou, M., (2019)., Electrosynthesis of zinc phosphate-polypyrrole coatings for improved corrosion resistance of steel., Surfaces and Interfaces., (15:224-231).
- Kaftan, M.A., (2006)., Çelik Yapılarda Korozyon Oluşumu ve Korozyondan Koruma Yöntemlerinin Maliyet Açısından Karşılaştırılması., Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi İnşaat Mühendisliği Anabilimdalı.
- Lee, S.J., Toan, D.H.L., Chen, Y.H. Peng, H.C., (2016)., Performance Improvement of Phosphate Coating on Carbon Steel by Cathodic Electrochemical Method., International Journal of Electrochemical Science. (11:2306-2316).
- Li, H., Qi, Y., Zhao, Y., Chi, J., Cheng, S., (2019)., Starch and its derivatives for paper coatings: A review., Progress and Organic Coating., (135:213-227).
- Ongun Yüce, A., (2005)., Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi., Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilimdalı., (91s)
- Ölçer, H., Betül AKIN, B., (2008)., Nişasta: Biyosentezi, Granül Yapısı ve Genetik Modifikasyonlar., Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi., (16:1302-3055).
- Pawloski, D.P. (2006)., Lubricating chemical coating for metalworking.

- Palmanak, E., (2009)., 6-Amino-M-Kresol Polimerinin Bakır ve Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Korozyon Performansının İncelenmesi., Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Pine Research., (2016)., Linear Polarization Resistance and Corrosion Rate Theory and Background., (DRA10086).
- Rau, U., Nittel, K.D., (2009)., Method for coating metal surface with a wax-containing lubricant composition. (WO 2009/095374).
- Rodrigues, P.R.P., Terada, M., Junior, O.R.A. Lopes, A.C., Costa, I., Banczek,E.P.,(2014)., Niobium pentoxide coating replacing zinc phosphate coating., Researchgate.(19(2):105-116).
- Stark, D Cochran, J Ngaile, G. (2007)., Formulation of polymer-based lubrication for metal forming.
- Tuna, N., (2013)., Çinko ve Nikel Kaplanmış Düşük Karbonlu Çelik Plaka ve Vidaların Korozyon Davranışının İncelenmesi., İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Vakili, H., Amini, R., Ramezanzadeh, B., (2015)., The effects of addition of Poly (vinyl) alcohol (PVA) as a green corrosion inhibitor to the phosphate conversion coating on the anticorrosion and adhesion properties of the epoxy coating on the steel substrate., Applied Surface Science., (327:174-181).
- Yaman, E., Ulubayrak, S., Özbay, N., (2021)., Fosfat Kaplama İşleminde Aktivasyon Parametreleri ve Kaplama Süresinin Kaplama Kalitesine Etkisi., Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi., (21: 629-634).
- Yaşar, B., (2017)., Düzlemsel Homotetik Hareketler Altında C. Gölevez Nişastasının Yapısal, Fizikokimyasal ve Jelleşmeözelliklerinin Belirlenmesi., Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Türksoy, S., Modifiye Nişasta Kimyası & Özellikleri., Slideplayer.



ÖZGEÇMİŞ

İlk öğrenimimi Manas ilkokulu, orta öğrenimimi Ziyapaşa Ortaokulu, liseyi Paksoy Lisesi'nde bitirdim. 2009 yılında üniversite eğitimime Adana Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü'nde başladım. 2016 yılında biten lisans eğitiminden sonra Güney Çelik A.Ş AR-GE'de başladığım iş hayatım ile birlikte, 2018 yılında Kimya Bölümün'de Yüksek Lisans eğitimime başladım.

