

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**5XXX ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI ÜZERİNE UYGULANACAK FOSFATLAMA
İŞLEMİ VE ORGANİK KAPLAMALAR İLE CASS TESTİ VE ÇEVİRİMSSEL
KOROZYON DİRENCİNİ ARTIRAN PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim ÖK

Kimya Anabilim Dalı

ŞUBAT 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**5XXX ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI ÜZERİNE UYGULANACAK FOSFATLAMA
İŞLEMİ VE ORGANİK KAPLAMALAR İLE CASS TESTİ VE ÇEVİRİMSSEL
KOROZYON DİRENCİNİ ARTIRAN PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İbrahim ÖK
(171083310)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. E. Gökhan GECE

ŞUBAT 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171083310 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İbrahim ÖK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “5XXX ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI ÜZERİNE UYGULANACAK FOSFATLAMA İŞLEMİ VE ORGANİK KAPLAMALAR İLE CASS TESTİ VE ÇEVİRİMSSEL KOROZYON DİRENCİNİ ARTIRAN PROSES GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. E. Gökhan GECE**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Yunus KAYA**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK
Bursa Uludağ Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Şubat 2021
Savunma Tarihi : 18 Şubat 2021



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 3191698 numaralı TUBİTAK/TEYDEB projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: İbrahim ÖK

İmzası:

X X X X

ÖNSÖZ

Bu günlere gelebilmemde en büyük pay sahibi olan rahmetli anneme, çalışma hayatımda bir dönüm noktası olan ve desteklerini esirgemeyen Uzman Kataforez ailesine ve gelişimimde katkısı olan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu tez çalışmasında desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. E. Gökhan GECE' ye teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2021

İbrahim ÖK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ALÜMİNYUM TARİHİ, ÖZELLİKLERİ VE SINIFLANDIRILMASI	4
2.1. Alüminyum Tarihçesi.....	4
2.2. Alüminyumun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	5
2.3. Alüminyum Alaşımlarının Gruplandırılması	7
2.3.1. Alüminyumun dövme alaşımları.....	7
2.3.2. Alüminyumun döküm alaşımları	8
2.4. Alüminyum Alaşım Elementlerinin Etkilerinin İncelenmesi	9
2.4.1. Alüminyum bakır alaşımı.....	9
2.4.2. Alüminyum silisyum alaşımı	10
2.4.3. Alüminyum manganez alaşımı.....	10
2.4.4. Alüminyum çinko alaşımı	10
2.4.5. Alüminyum titanyum alaşımı.....	11
2.4.6. Alüminyum demir alaşımı	11
2.4.7. Alüminyum nikel alaşımı.....	11
2.4.8. Alüminyum sodyum alaşımı	11
2.5. Alüminyum Magnezyum alaşımları	11
3. KOROZYON VE KOROZYON ÖNLEME YÖNTEMLERİ	13
3.1. Korozyon Tanımı, Mekanizması ve Çeşitleri.....	13
3.1.1. Korozyon mekanizmaları	13
3.1.2. Korozyon çeşitleri	15
3.1.2.1. Uniform korozyon.....	15
3.1.2.2. Taneler arası korozyon.....	16
3.1.2.3. Galvanik korozyon.....	16
3.1.2.4. Çatlak korozyon	16
3.1.2.5. Çukurcuk korozyon.....	16
3.2. Korozyon Oluşumunu Önleme Yöntemleri.....	16
3.2.1. Katodik korumayla korozyon önleme.....	17
3.2.2. Anodik korumayla korozyon önleme.....	17
3.2.3. Yüzey kaplamalar ile koruma	18
3.3. Metalik Kaplamalar	18

3.3.1. Metalik kaplama yöntemleri	18
3.3.1.1. Daldırma metodu.....	18
3.3.1.2. Püskürtme metodu.....	19
3.3.1.3. Elektrolitik kaplama	19
3.3.2. Elektrolitik kaplamaların kalitesini etkileyen faktörler	20
3.3.2.1. Verilen akımın yoğunluğu	20
3.3.2.2. Derişim ve karıştırma.....	20
3.3.2.3. Sıcaklık.....	20
3.3.2.4. Metal ve elektrolit özellikleri	21
3.3.2.5. pH'ın etkisi.....	21
4. FOSFAT KAPLAMA	22
4.1. Fosfat Kaplamanın Karakterizasyonu	22
4.2. Fosfat Kaplama Kalınlığı ve Kaplama Ağırlığı.....	23
4.3. Fosfat Kaplama Gözenekliliği	23
4.4. Fosfat Kaplamanın Kararlılığı	24
4.5. Fosfat Kaplamanın Reaksiyon Mekanizması	27
4.6. Fosfat Kaplama Özellikleri Üzerine Metal Kompozisyonunun Etkisi.....	30
5. KATAFOREZ KAPLAMA	32
5.1. Kataforez Kaplama Tarihi ve Tanımı	32
5.2. Kataforez Kaplama Proses Süreci	33
5.2.1. Yüzey hazırlama prosesi	33
5.2.1.1. Yağ alma	33
5.2.1.2. Durulama.....	36
5.2.1.4. Fosfatlama	37
5.2.1.5. Durulama.....	38
5.2.1.6. Pasivasyon.....	38
5.2.1.7. Deiyonize durulama	39
5.2.2. Elektro-kaplama prosesi.....	39
5.2.2.1. Kataforez kaplama banyosu ve kaplama mekanizması.....	40
5.2.2.2. Ultrafiltrasyon banyoları	45
5.2.2.3 Anot sistemi	46
5.2.3. Kirlenme prosesi	48
6. ÇİNKO LAMELLİ KAPLAMA.....	50
6.1. Çinko-Lamelli Kaplama Tarihi ve Tanımı	50
6.2. Çinko Lamelli Kaplama İş Akışı.....	53
6.2.1. Yüzey hazırlama süreci	53
6.2.2. Çinko lamelli kaplama süreci.....	54
6.2.3. Üst Kat kaplama süreci	55
7. TOZ BOYA KAPLAMA	57
7.1. Toz Boyaların Teknolojik Gelişimi.....	57
7.2. Elektrostatik Toz boya Tanımı ve Çeşitleri	57
7.2.1. Elektrostatik toz boyanın tanımı	57
7.2.2. Elektrostatik toz boyanın çeşitleri	58
7.2.2.1. Epoksi toz boyalar	60
7.2.2.2. Polyester toz boyalar	61
7.2.2.3. Poliüretan toz boyalar	61
7.2.2.4. Akrilik toz boyalar	62
7.3. Elektrostatik Toz boya Öncesi Yüzey Hazırlama.....	62
7.3.1. Temizleme/Yağ alma işlemi ile yüzey hazırlama	62
7.3.2. Mekanik temizleme ile yüzey hazırlama	63

7.3.3. Demir fosfatlama ile yüzey hazırlama	63
7.3.4. Çinko fosfatlama ile yüzey hazırlama.....	63
7.4. Elektrostatik Toz boya Uygulama Yöntemleri	63
7.4.1. Akışkan yatak yöntemi.....	63
7.4.2. Püskürtme yöntemi	64
7.5. Elektrostatik Toz boyanın Fırınlanma İşlemi	65
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
8.1. Deneysel Çalışma Değerleri ve Banyo Parametreleri	69
8.1.1. Deneysel çalışma değerleri.....	69
8.1.2. Banyo parametreleri	70
8.2. Test Yöntemleri	72
8.2.1. SEM cihazı ile fosfat kristal görünümü.....	72
8.2.2. Kuru yapışma (Cross-cut) testi.....	73
8.2.3. Nem direnci testi	75
8.2.4. Çevrimsel korozyon testi.....	75
8.2.5. Bakırla hızlandırılmış asetik asit tuzu püskürtme (CASS) testi.....	77
9. BULGULAR VE TARTIŞMA	78
9.2. SEM Cihazı ile Fosfat Kristal Görünümleri.....	78
9.3. Kuru Yapışma Testi Sonuçları	79
9.3. Nem Direnci Testi Sonuçları	83
9.4. CASS Testi Sonuçları.....	85
9.5. Çevrimsel Korozyon Testi Sonuçları	88
10. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	91
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ.....	96

KISALTMALAR

AED	: Anodik Elektro Kaplama
ASTM	: American Standart Test Method
CASS	: Bakırla Hızlandırılmış Asetik Asit Tuzu Püskürtme Testi
CED	: Katodik Elektro Kaplama
CN₄	: Nitroguanidin
DIN	: Deutsche Institute Norm
DKP	:Karbon Çelik Sac
EDS	: Enerji Dağıtıcı spektroskop
EO	: Etoksi
EPD	: Electrophoretic Deposition
ESCA	: Elektron Spektroskop
ESR	: Elektro Spin Rezonans
EXAFS	: Kapsamlı X Ray Absorption Fine Yapısı
HB	: Brinell Sertliği
HV	: Vickers Sertliği
IACS	: İnternational Association of Classification Societies
IR	: Infra-Red
ISO	: International Organization for Standardization
NMMO	: N-metilmorpholin-N-oksit
PO	: Propoksi
PVC	: Poli Vinil Klorür
SEM	: Scanning Electronic Micrographs
SRIRA	: Specular Reflectance Infrared Absorption
UF	: Ultrafiltrant
UV	: Ultraviyole
VOC	: Uçucu Organik Bileşikler
XRD	: X–Işığın Kırınımı
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik

SEMBOLLER

Å	: Angstrom
C	: Sıcaklık
cm³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
L	: Litre
lt	: Litre
m	: Metre
m²	: Metrekare
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
N	: Newton
ohm	: Direnç Birimi
ppm	: Milyonda Bir
sn	: Saniye
v	: Volt
µm	: mikrometre
µS	: Mikrosiemens

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : % 99.5 saflıktaki alüminyum metalinin genel özellikleri.....	6
Çizelge 2.2 : Alüminyum dövme alaşımlarının gösterimi.....	7
Çizelge 2.3 : Döküm alüminyum alaşımlarının gösterimleri.....	9
Çizelge 2.4 : 5005 ve 5754 alüminyum malzemelerin kimyasal bileşimi.....	12
Çizelge 4.1 : Çelik, çinko, alüminyum yüzeyler üzerindeki kompozisyon ve çinko fosfat kaplamalar.....	29
Çizelge 4.2 : Farklı miktarlarda krom, nikel, bakır içeren soğuk haddelenmiş çeliklerin fosfatlanabilirliği.....	30
Çizelge 5.1 : Kataforez kaplama prosesi iş akış şeması	33
Çizelge 6.1 : Çinko lamelli kaplama iş akış şeması.....	53
Çizelge 7.1 : Termostat toz boyalar ve özellikleri	60
Çizelge 8.1 : Taguchi deneysel tasarımı	68
Çizelge 8.2 : Alüminyum alaşımlı plakalar üzerine uygulanacak flor miktarları, fosfatlama ve aktivasyon süreleri.....	68
Çizelge 8.3 : 5005 tipi alüminyum plakalar üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılacak olan uygulama miktar ve süreleri	69
Çizelge 8.4 : 5754 tipi alüminyum plakalar üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılacak olan uygulama miktar ve süreleri	70
Çizelge 8.5 : Fosfat kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.....	70
Çizelge 8.6 : Kataforez kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri	71
Çizelge 8.7 : Çinko lamelli kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.....	71
Çizelge 8.8 : Toz boya kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.....	72
Çizelge 8.9 : Yapışma testi sonrası değerlendirme kriterleri.....	74
Çizelge 8.10 : Hedeflenen çevrimsel korozyon dayanım süreleri.....	76
Çizelge 8.11 : Hedeflenen CASS testi dayanım süreleri	77
Çizelge 9.1 : 5005 alüminyum alaşımlı plaka üzerindeki fosfat kristal görünüşleri	78
Çizelge 9.2 : 5754 alüminyum alaşımlı plaka üzerindeki fosfat kristal görünüşleri	79
Çizelge 9.3 : 5005 Kataforez kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları.....	80
Çizelge 9.4 : 5754 Kataforez kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları.....	80
Çizelge 9.5 : 5005 Çinko lamelli kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları.....	81
Çizelge 9.6 : 5754 Çinko lamelli kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları.....	81
Çizelge 9.7 : 5005 Toz boya kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları.....	82
Çizelge 9.8 : 5754 Toz boya kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları.....	82
Çizelge 9.9 : 5005 Kataforez kaplama sonrası nem direnci test sonuçları.....	83
Çizelge 9.10 : 5754 Kataforez kaplama sonrası nem direnci test sonuçları.....	84
Çizelge 9.11 : 5005 Toz boya kaplama sonrası nem direnci test sonuçları.....	84
Çizelge 9.12 : 5754 Toz boya kaplama sonrası nem direnci test sonuçları.....	85
Çizelge 9.13 : 5005 Kataforez kaplama sonrası CASS testi sonuçları.....	86
Çizelge 9.14 : 5754 Kataforez kaplama sonrası CASS testi sonuçları.....	86

Çizelge 9.15 : 5005 Toz boya kaplama sonrası CASS testi sonuçları.....	87
Çizelge 9.16 : 5754 Toz boya kaplama sonrası CASS testi sonuçları.....	87
Çizelge 9.17 : 5005 Kataforez kaplama sonrası çevrim testi sonuçları.....	88
Çizelge 9.18: 5754 Kataforez kaplama sonrası çevrim testi sonuçları.....	89
Çizelge 9.19 : 5005 Toz boya kaplama sonrası çevrim testi sonuçları.....	89
Çizelge 9.20 : 5754 Toz boya kaplama sonrası çevrim testi sonuçları.....	90



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Al-Mg denge diyagramı	12
Şekil 3.1 : Yumuşak çelik yüzeyinde korozyon oluşumu.....	14
Şekil 3.2: Korozyon mekanizmalarında gerçekleşen reaksiyonlar.....	14
Şekil 3.3: Korozyon türleri ve şekilsel gösterimleri	15
Şekil 3.4 : Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi	19
Şekil 4.1 : Soğuk çekme sac, elektrogalvanizli sac, sıcak daldırma galvanizli sac, alüminyum sacın düşük çinkolu fosfat kaplamalarının kristal morfolojileri.	30
Şekil 5.1 : Partikülün yüzeyden ayrılma mekanizması.....	34
Şekil 5.2 : Yağın yüzeyden ayrılma mekanizması.....	35
Şekil 5.3 : Elektro Kaplama Uygulamaları.....	39
Şekil 5.4 : Kataforez kaplama prosesi	40
Şekil 5.5 : Kataforez kaplama banyosunda gerçekleşen reaksiyonlar.....	40
Şekil 5.6 : Kaplama süresince elektrottaki OH ⁻ konsantrasyon değişim.....	41
Şekil 5.7 : Kataforez kaplama denemelerinde akım – zaman eğrileri	42
Şekil 5.8 : Kataforez banyosu içerisindeki kimyasallar.....	43
Şekil 5.9 : Fenoksikatkılı boya filmi görünümü	44
Şekil 5.10 : Ultrafiltrasyon çalışma sistemi	45
Şekil 5.11 : Kataforez kaplamanın ultrafiltrasyon biriminde kullanılan özel sarınımlı membranlarının konfigürasyonu	46
Şekil 5.12 : Boru şeklindeki membranla ultrafiltratın ayrılma prosesi.....	46
Şekil 5.13 : Kataforez kaplamanın yenilenme proseslerindeki iki çeşidinin asit baz dengesi a) Alt nötralizasyon b) Tam nötralizasyon	47
Şekil 5.14 : (a) Anolit Devresi (b) Kutu Anot	47
Şekil 5.15 : Kataforez kaplamanın ideal teorik kürlenme diagramı	48
Şekil 5.16 : Gerçekte ölçümü alınmış fırın sıcaklık-zaman diagramı	49
Şekil 6.1 : Çinko Lamelli Kaplama içeriği ve katmanları	51
Şekil 7.1 : Farklı renkteki elektrostatik toz boyalar.....	59
Şekil 7.2 : Elektrostatik epoksi toz boyalar	61
Şekil 7.3 : Elektrostatik polyester toz boyalar	61
Şekil 7.4 : Akışkan yataklı toz boya uygulamaları	64
Şekil 7.5 : Korona ve Tribo tipi tabancalarda iyonlaşma görünümleri.....	65
Şekil 7.6 : Elektrostatik toz boya fırınlama sıcaklık-zaman eğrisi.....	66
Şekil 8.1 : HITACHI TM-1000 SEM cihazı	73
Şekil 8.2 : Yapışma testi ekipmanları ve cross-cut bıçakları.....	73
Şekil 8.3 : Yapışma bandı uygulaması	74
Şekil 8.4 : Renault 47-01-000-E standartına göre 1 çevrim döngüsü.....	75
Şekil 8.5 : ASCOTT çevrimsel korozyon test kabini	76

5XXX ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI ÜZERİNE UYGULANACAK FOSFATLAMA İŞLEMİ VE ORGANİK KAPLAMALAR İLE CASS TESTİ VE ÇEVİRİMSSEL KOROZYON DİRENCİNİ ARTIRAN PROSES GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda teknolojinin de gelişmesiyle birlikte başta otomotiv sektörü olmak üzere bir çok farklı sektörde ağır çelik malzemeler yerine daha hafif, daha dayanıklı ve daha tasarruflu metaller tercih sebebi olmaya başladı. Çünkü ağırlık çelik malzemelerin kullanımından dolayı özellikle otomotiv sektöründe çok fazla yakıt tüketimine buna bağlı olarak da maliyetlerin artmasına sebep olmaktadır. Hafif metal olarak alüminyum metali, hem doğada çok bulunmasından, hem yüksek korozyon dayanımları sağlamasından hem de alaşım halde şekillendirilebilmesinden dolayı en çok tercih edilenlerin başında gelmektedir. Çeliğe göre üçte bir daha hafif olan alüminyum metali ve alaşımlarının kullanıldığı araçlarda, daha iyi motor performansı ve yol tutuculuğunun yanında, titreşim ve gürültü gibi olumsuz durumlar en aza indirgenebilmektedir. İlerleyen yıllarda alüminyumun çelik malzemelerin yerine geçerek bir çok sektörde performansı yüksek araçlar üretilmesi hedeflenmektedir. Bu tez çalışmasında, otomotiv endüstrisinde en çok tercih edilen, magnezyum katkısıyla yüksek mukavemet ve yüksek korozyon direnci sağlayabilen 5XXX dövme alüminyum alaşımlarından, 5005 ve 5754 serileri seçilerek, metal yüzeyinde korozyon oluşumunu önleyecek farklı çalışmalar yapılmıştır. 1 mm et kalınlığında 150x100 mm boyutlarındaki plakalar üzerinde yapılan çalışmalarda, destek sağlanan proje kapsamında çok fazla deneme ve tekrar olduğundan dolayı Taguchi deneysel tasarımıyla belirlenen çalışma değerleri göz önünde bulundurulmuştur. 5005 ve 5754 tipi her bir alüminyum alaşımlı plaka türü için, 3'er adet plaka üzerine 5 farklı fosfat kaplama işlemi yapılmıştır. Fosfat kaplama işleminde özellikle fosfatlama ve aktivasyon süresiyle banyo içerisindeki toplam flor değerine dikkat edilmiştir. Fosfat kaplanmış plakaların bir sonraki kaplama işlemleri öncesi taramalı elektron mikroskobu olan SEM cihazı ile fosfat kristal yapıları incelendi. Bu aşamada metal yüzeyde olan fosfat kristallerinin boyutları ve örtücülükleri gözlemlendi. Sonrasında fosfat kaplanmış her plaka üzerine ayrı ayrı kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplamaları yapıldı. Bu kaplama işlemleri sonrası plakalara ön değerlendirme için kuru yapışma ve nem direnci gibi ön performans testleri uygulandı. Yapılan değerlendirmeler sonucu ön performans testlerini geçen çalışmaların çevrimsel korozyon testleri ve CASS testleri yani bakırla hızlandırılmış asetik asit tuzu püskürtme testleri başlatıldı. Tüm bu testler otomotiv sektöründe geçerliliği olan Renault 47-01-000-E ve Volksvogen DBL 7391 kaplama standartlarına uygun olacak şekilde başlatıldı ve test sonrası değerlendirmeler bu standartlara uygun olacak şekilde yapıldı.

Anahtar kelimeler: Alüminyum alaşımları, fosfat kaplama, kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama, toz boya kaplama, çevrimsel korozyon testi, CASS testi.

PROCESS IMPROVEMENT FOR CASS TEST AND CYCLE CORROSION RESISTANCE BY THE APPLICATION OF PHOSPHATING AND ORGANIC COATINGS ON 5XXX-ALUMINIUM ALLOYS

SUMMARY

With the development of technology in recent years, lighter, more durable and more economical metals have started to be preferred instead of heavy steel materials in many different sectors, especially in the automotive sector. Because of the use of heavy steel materials, it causes a lot of fuel consumption, especially in the automotive sector, and therefore an increase in costs. As a light metal, aluminum metal is one of the most preferred ones because it is found in nature, provides high corrosion resistance and can be shaped as an alloy. In vehicles using aluminum metal and alloys that are one-third lighter than steel, adverse situations such as vibration and noise can be minimized in addition to better engine performance and road holding. In the following years, it is aimed to produce high performance vehicles in many sectors by replacing aluminum with steel materials. In this thesis study, the 5005 and 5754 series were selected from 5XXX forged aluminum alloys, which are the most preferred in the automotive industry, which can provide high strength and high corrosion resistance with magnesium additive, and different studies have been carried out to prevent corrosion on the metal surface. In the studies performed on 1 mm wall thickness and 150x100 mm sized plates, the working values determined by the Taguchi experimental design were taken into consideration as there were too many trials and repetitions within the scope of the project supported. For each type of aluminum alloy plate type 5005 and 5754, 5 different phosphate coating processes were made on 3 plates. In the phosphate coating process, particular attention was paid to the phosphating and activation time and the total fluorine value in the bath. Phosphate crystal structures were examined with a scanning electron microscope SEM device before the next coating processes of the phosphate coated plates. At this stage, the size and hiding power of the phosphate crystals on the metal surface were observed. Afterwards, cataphoresis coating, zinc flake coating and powder paint coatings were applied on each phosphate coated plate. After these coating processes, preliminary performance tests such as dry adhesion and humidity resistance were applied to the plates for preliminary evaluation. As a result of the evaluations, cyclic corrosion tests and CASS tests, namely copper accelerated acetic acid salt spray tests, were initiated for the studies that passed the pre-performance tests. All these tests were initiated in accordance with the Renault 47-01-000-E and Volksvogen DBL 7391 coating standards, which are valid in the automotive industry, and post-test evaluations were made in accordance with these standards.

Keywords: Aluminum alloys, phosphate coating, cataphoresis coating, zinc flake coating, powder paint coating, cyclic corrosion test, CASS test.

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte özellikle otomotiv sektöründe en önemli husulardan biri olarak ağırlık karşımıza çıkmaktadır. Çünkü ağırlık arttıkça paralel olarak yakıt tüketimi de artmakta bununla beraber maliyette bir nevi artmaktadır. Bu nedenle otomotiv endüstrisinde mevcut durumda araçlar üzerinde kullanılan malzemelere göre yoğunluğu daha düşük olan ya da daha ince ve yüksek mukavemetli malzemeler seçilmesi gerekli hale gelmiştir. Alüminyum doğada en çok bulunan elementlerden biri olmakla birlikte, hem yüksek korozyon direncine sahip hem de alaşım halinde hafifliği ve yüksek mukavemeti sayesinde çelik malzemeler ile yarışır hale gelmiştir [1].

Çelik malzemelere göre üçte bir daha düşük yoğunluğa sahip olan alüminyum malzemelerin otomotiv sektöründe tercih edilmesinin sebebi araçları hafifletmenin yanında göz ardı edilmeyecek bir çok artısı bulunmaktadır. Taşıtlarda alüminyum kullanıldığında motor performansını artırmanın yanında, çok iyi yol tutuşu ve sürüş elde edilirken, gürültü ve titreşimler de minimum seviyeye indirilmektedir. Uygun alaşım ve üretim tekniği seçimi ve tasarımlarla alüminyum-yoğun taşıtların dayanıklılık ve çarpışma-güvenlik performansı çelikten üretilenlere kıyasla çoğu kez üstündür. Tüm bunlara ilave olarak, alüminyumun yüzeyinde oluşan doğal oksit tabakası nedeniyle sağlanan eşsiz korozyon direnci, estetik yönden olduğu kadar güvenlik yönünden de çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. Taşıma araçlarının üretiminde yüksek oranlarda alüminyum kullanılmaktadır. Günümüz araç endüstrisinde kamyon, otobüs ve tren gibi büyük kara araçlarında alüminyum kullanımları ile önemli derecede yakıt tasarrufu ve performans sağlanmaktadır [2]. Mevcut üretimde toplam ağırlığın sadece % 6 kadarı alüminyum parçalardan meydana gelmektedir ve bu oranın geçmisse göre daha hızlı bir şekilde artacağı öngörülmektedir. Geliştirilmekte olan yeni alaşımlar sayesinde alüminyum otomotiv sanayiinde daha çok radyatörler, hareket sistemleri, motor ve aktarım organları, yassı ürün olarak ise kasa bazı konstrüktif elemanlarda kullanılacaktır [3].

Otomotiv endüstrisi başta olmak üzere tüm endüstriyel alanlarda metal kullanımı gittikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak metalin korunması ve kullanım ömrünün artırılmasına yönelik çalışmalar da önem kazanmaktadır. Metalin kullanım ömrünü azaltan en büyük problem korozyon etkilidir, yani korozyondur. Korozyonun sebep olduğu materyal ve iş gücü kaybına çözüm olarak kullanılan yöntemlerin en bilineni metal kaplama işlemidir. Otomotiv sektöründe korozyon önleyici olarak kullanılan belirli kaplama türleri bulunmaktadır. Bunlar elektrolitik ve elektrolitik olmayan kaplamalar olarak gruplandırılabilir. Elektrolitik kaplamalara örnek olarak çinko kaplama, kataforez kaplama ve elektrostatik toz boya kaplama; elektrolitik olmayan kaplamalara ise fosfat kaplama, yağ boya ve çinko lamelli kaplamalar örnek olarak verilebilecek en yaygın uygulamalardır.

20. yüzyılın ortalarından itibaren otomotiv sektörünün gelişmesine paralel olarak korozyon etkilere karşı araç iskeletlerinin boya teknolojilerinin de gelişmesi gerekli hale gelmiştir. Bu kapsamda ilk olarak 1950'li yıllarda anodik kaplama ile otomotiv sektöründe kullanıma başlanmış ve sektörün gelişmesi, verimlilikler önemi arttıkça katodik yöntemle yani electrophoretic deposition (EPD) patenti alınarak kullanılmaya 1980'lerden itibaren başlanmıştır. Günümüzde tüm dünyada kullanılan EPD yöntemlerinden, kataforez kaplamanın %70'ini oluşturmaktadır [4].

Otomotiv sektöründeki ana sanayiiler kataforez kaplamayı ilk kat (astar) olarak metal yüzeye uygulanmaktadır. Otomotiv yan sanayiilerinin gelişmesiyle birlikte yaygınlaşmış olup, fason üretim olarak da çok yüksek (1 ton-500 ton) hacimlerde çalışılmaktadır. 2000'li yıllardan sonra kataforez kaplama otomotiv sektörü dışında beyaz eşya, mobilya, savunma, genel endüstri, tarım ekipmanları gibi sanayiilerde de aktif olarak her geçen gün kapasite arttırarak kullanılmaktadır. Bu kaplama yöntemi metal parçaların korozyona karşı korumada en etkili sistem olmakla beraber parça ömrünün de uzamasını da sağlar [4].

Organik lamelli kaplama olarak bilinen çinko lamelli kaplama otomotiv sanayiinde araba kalitelerinin, korozyon performanslarının ve gereksinimlerinin artmasıyla beraber 1970'lerden sonra özel istekler doğrultusunda Ar-Ge çalışmaları ile lisanslı ürünler olarak geliştirilmiştir. Çinko lamelli kaplamalar özellikle araçlarda yüksek darbe, korozyon, sürtünme, kimyasal direnç gibi etkenlere maruz kalan kapı menteşeleri, bağlantı elemanları, fren diskleri, balatalar ve dişli ekipmanları gibi parçalarda aktif olarak kullanılmaktadır. Sektörün gelişmesiyle birlikte çinko lamelli

kaplamalar da gelişerek farklı tür ve yöntemlerle verimlilik, kalite, performansı artarken, sektörel etkinliği de artmaya başlamıştır. 2010'lu yıllarda otomotiv sektöründe Cr(VI)'nın yasaklanması ile beraber uluslararası ve Avrupa standartları gereğince çinko lamelli kaplamada değişikliğe gidilmiş ve kromsuz ürünleri geliştirilmiştir [4].

Genel olarak dünyada artan çevre bilincine paralel olarak geliştirmekte olan, metallerin ve toz boya malzemelerinin bir manyetik ortam içerisinde farklı elektirikle yüklenmeleri sonucunda toz materyalin mıknatıs etkisiyle metal yüzeyi kaplama esasına dayanan bir boyama çeşidi olarak oraya çıkan toz boya kaplamalar; mükemmel kaplama, bakım kolaylığı, çevreyi koruma, ekonomikliğı ve kazandıran bir yatırım olarak günümüz boya teknolojilerinde metal kaplama sektöründe tercih edilen proseslerden biridir. Toz boyalar, yaş boyaların aksine kuru, katı ve %100 kaplama filmi oluşturabilen malzemelerdir. Toz boyalar, kürlenme prosesi bitene kadar tam anlamıyla boya olarak değerlendirilmezler. Fırınlanma işlemine kadar toz şeklinde plastik bileşik yapıdadırlar. Yaş boyalarda ise çözücü veya su bazlı çözünebilen ya da karışabilen reçinelerin aksine katı reçineler kullanılmaktadır. Alüminyum ve çelik malzemeler üzerine uygulanan toz boya kaplamaların, geçmişten bu güne sürekli gelişmesiyle birlikte, yüzey kaplama sektöründe yüksek film kalınlığı ve yüksek korozyon dayanım sağlama etkisiyle çok önemli atılımların gerçekleşmesini sağlamıştır [5].

Bu çalışmada, seçilmiş alüminyum yüzeyler üzerine fosfat kaplama işlemi uygulanarak, bu şekildeki yüzeylere ayrı ayrı kataforez, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplama denemeleri yapılarak, kaplama uygunluğu otomotiv sektöründe geçerli olan belirli standartlara uygun olarak test edilmiştir.

2. ALÜMİNYUM TARİHİ, ÖZELLİKLERİ VE SINIFLANDIRILMASI

2.1. Alüminyum Tarihçesi

Alüminyum metali, yüzyıllardır tarihi ve teknik özelliklerinin getirdiği üstünlükler sebebiyle ülkemiz içinde ve dışında artarak daha fazla kullanır hale gelmiştir. Alüminyum ve alüminyum alaşımlarının, tüketim açısından demir ve çelik ile karşılaştırılabilir hale gelmesi, son yıllarda hava, kara, deniz, tıp, kimya, otomotiv sanayiinde ve bu sektörlerle destek veren kollarında her geçen süre zarfında artan bir eğride tüketilmesi, alüminyumun önemini ve değerini her geçen gün çok daha arttırmaktadır [6].

Sir Humphrey Davy, 1807 yılında, alüminada oksijene bağlı bir metalin var olduğunu tahmin etmiştir. Alüminanın elektrolizinde demir katot kullanıldığı için demir alüminyum alaşımı elde etmiş fakat alüminyum ayıramamıştır. M. Pierre Berthier, 1807 yılı içinde Güney Fransa'da Les Baux kasabasında boksit madenini bulmuştur. Danimarkalı fizikçi Christian Oersted, 1825 yılında susuz alüminyum klorürden kalsiyum yardımıyla ilk defa metalik alüminyum üretimi yapmıştır [6].

Fransız araştırmacı Henry Sainte-Clarie Deville, 1850-1860 yılları arasında endüstride kullanılacak alüminyum için 3.Napolyon'un maddi desteği ile ilk adımları atmayı başarmıştır. 200 ton civarında alüminyum metali üreterek, alüminyum fiyatını çok yüksek seviyede düşürmüştür. Deville'de 1855 yılı içinde ilk olarak üretilen alüminyum Paris'te bir fuarda esnasında tanıtımını yapmıştır [6].

1886 yılı modern alüminyumun endüstrideki doğduğu yıldır. Fransa'da Paul T. Héroult ile Amerika'da Charles Martin Hall birbirlerinden bağımsız olarak kriyolitte çözülmüş alüminanın, elektrolitik olarak parçalanmasıyla ilgili patent aldılar. Şimdilerde tüm cevherlerden alüminyum elde eden üretim tesislerinde bu patentlere göre üretim gerçekleştirilmektedir. 1887-1988 yılları arasında Héroult tarafından İsviçre'nin Metallurgischen Gesellschaft firması ilk elektroliz tesisini kurdu [6].

K.J. Bayer 1887-1891 yılları arasında kendi adı ile anılan Bayer prosesinde (alümina üretimi) ilk patentini almıştır. Alüminyum boksit cevherlerinden üretimin geliştirilmesinden sonra alüminyum hızla endüstride bir çok sektörde kullanılmaya başlanmıştır [6].

2.2. Alüminyumun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Alüminyum metali, periyodik cetvelde 3A grubunda yer alır. Atom numarası 13, atom ağırlığı ise 26,98 g/mol'dür. İyon çapı 0,86 Å olan alüminyumun, atom çapı ise 1,43 Å'dür. Yüzey merkezli kübik kristal kafeslerinden meydana gelmiştir ve -269 °C' den ergime noktası olan 658 °C' ye kadar kararlıdır, yani fiziksel değişim göstermez. Yer kabuğunda %8 oranında bulunan alüminyum metali, esas olarak alüminyum hidroksitlerden (AlOOH ve $\text{Al}(\text{OH})_3$) üretilen bir metaldir. Bayer yöntemiyle NaOH ile zenginleştirilen boksitin kimyasal formülü, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dür. Diğer boksitlerden diasporit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve jipsit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hidrat suyu içeren, alüminyum üretiminde değer taşımayan, diğer alüminyum oksitlerdir. Alüminyum, aktif bir metal olduğundan havadan kolay etkilenir ve yüzeyinde pasif bir Al_2O_3 filmi meydana gelir. Bu film ince olmakla birlikte metali yüksek sıcaklıkta dahi korozif etkilerden koruma sağlar. Alüminyum tozu havayla çabucak etkileşir ve yanar, ayrıca NaOH ve KOH içinde kolay şekilde erir. Bu metal kükürtlü oksitlere de çok dayanıklıdır. Alüminyumun saflık derecesi arttıkça, ergime derecesi de artar. Katı halden sıvı hale geçerken metalin hacmi büyür. %99,65 alüminyum içeren metalde bu büyüme %6,25 civarında iken; %99,75 alüminyum içeren metalde de %6,60 büyüme gözlemlenir. Hem sıvı hem de katı alüminyumun yoğunlukları, artan saflık derecesiyle orantılı olarak düşmektedir. %99,25 Al içeren metalin yoğunluğu 2,727 g/cm³ iken, %99,40 Al içeren metalin yoğunluğu 2,706 g/cm³'dür. Alüminyumun saflık derecesi arttıkça, buna paralel olarak ısı ve elektrik iletkenliği de artmaktadır [16].

Yüksek saf haldeki alüminyum, teknik saflıktaki alüminyuma göre çok daha yumuşak ve plastik haldedir. Ayrıca mekanik mukavemeti de daha düşüktür. %99,25 alüminyum içeren bir metalin elastiklik modülü 71000 N/mm² iken, çok saf olan alüminyumun elastiklik modülü, ancak 67000 N/mm²'dir. Alüminyum metalinin saflığı arttıkça, sertliği düşmektedir. Alüminyum oranı % 99,2 olan metalin sertliği 24-54 HB ve %99,8 olan metalin sertliği de 19-41 HB arasında değişim göstermektedir. Yapılan deneylerin, alüminyumun çekme mukavemetinin artan saflık derecesi ile

birlikte azaldığını göstermiştir. Kesit yüzeyinin kopma anındaki küçülmesi ise, yüksek saflıktaki alüminyumda ($> \%99,9$) en fazladır (Çizelge 2.1). Yani alüminyum yüzdesi arttıkça, alüminyum metali daha sünek hale gelmektedir. Alüminyumun çok saf haldeki çekme dayanımı değeri, alüminyum soğuk haddeleme ile elde edilmişse, 110-130 N/mm²; tavlama işlemi görmüşse, 35-60 N/mm² aralığındadır. Bu değerlerin üzerine çıkılamamaktadır. Uzama miktarı da %5,5'den %40-50 oranlarına kadar değişebilir [16].

Çizelge 2.1 : %99,5 saflıktaki alüminyum metalinin genel özellikleri [16].

Sembol	Al
Atom Numarası	13
Atom Ağırlığı	26,97 g/mol
Kristal Yapısı	YMK
Erime Noktası	660 °C
Yoğunluğu (Oda Sıcaklığında)	2,7 g/cm ³
Yeniden Kristalleşme Sıcaklığı	150-320 °C
Buharlaştırma Noktası	2450 °C
Isıl Genleşme Katsayısı	23,5 $\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Özgül Isısı	0,224 cal/g (100 °C'de)
Gizli Ergime Isısı	94 cal/g
Çekme Mukavemeti	40-100 N/mm ²
Akma Mukavemeti	10-30 N/mm ²
Elastisite Modülü	72 x 10 ³ N/cm ²
Kaynama Modülü	27 x 10 ⁵ N/cm ²
% Uzama	45
% Kopma Uzama	30-40
Sertlik	20 (HV)
Çentik Darbe Tokluğu	100 J/cm ²
Elektrik İletkenliği	%59,5 IACS
Elektrik Direnci	2,65 x 10 ⁻⁸ ohm/m
Katılaşma Esnasında Kendini Çekme	%6,7
Yansıtıcılık	Tungsten flamadan gelen beyaz ışık için %90

Saf haldeki alüminyum, genel olarak evlerde ve mutfaklarda kullanılan araç gereçlerin paketlenmesinde demir-çelik sektörü ile alüminyum boya işlerinde, tanklarda ve depolarda, sac ve profil olarak dekorasyon işlerinde yaygın bir şekilde kullanımı devam etmektedir. Bununla beraber iletim amaçlı elektrik malzemesi olarak kabloların ve akım raylarının yapımında kullanma tercihidir [7].

Alüminyum metalinin saf şekilde kullanılması, üst kısımdaki alanlar dışında oldukça sınırlı haldedir. Alüminyum daha çok alaşımlı olarak tercih edilmektedir. Alüminyumun saf haline alaşım elementlerinin ilave edilmesinin asıl sebepleri;

- Alaşımlı alüminyumun korozyon direncini, mekanik özelliklerini ve kaynaklanabilirliği gibi özelliklerini arttırmak.
- Akışkan özelliğini artırarak, yırtılma sıcaklığını azaltmaktır.

2.3. Alüminyum Alaşımlarının Gruplandırılması

Alüminyum alaşımları, uygulama aşamamasında ürünlere şekil verebilme yöntemlerine göre iki ana sınıfta incelenmektedir. Bu sınıflar;

- Dövme alüminyum alaşımları,
- Döküm alüminyum alaşımlarıdır.

Sınıflandırmada farklı tipte standartlar kullanılabilmektedir. Bu standart türlerinden en fazla tercih edilen Alüminyum Birliğinin standartıdır. Bununla birlikte, ASTM, DIN 1713, ALCOA ve Fransız Standartları gibi standartlarda kullanılabilmektedir. Bütün bu standartların ortak özelliği alüminyum alaşımlarının bu standartlarda dövme alüminyum alaşımları ve döküm alüminyum alaşımları olmak üzere iki grupta incelenmesidir [8].

2.3.1. Alüminyumun dövme alaşımları

Alüminyum Birliği tarafından geliştirilen simgeleme metodu alaşımlar için en yaygın şekilde kullanılan metottur. Dört rakamdan oluşan bu simgeleme metodunda, temel alaşım elementinin hangi elementi içerdiğini bu dört rakamlı sayısal simgelemede ilk rakam göstermektedir. Sondan iki rakam da %99 oranının noktadan sonraki değerini gösterir. Alüminyum dövme alaşımlarının detaylı gösterimi Çizelge 2.2’de verilmiştir [9].

Çizelge 2.2 : Alüminyum dövme alaşımlarının gösterimi [9].

Alaşımsız Alüminyum	1xxx	Yaşlandırılabilir
Alüminyum Bakır Alaşımı	2xxx	Yaşlandırılabilir
Alüminyum Mangan Alaşımı	3xxx	Yaşlandırılabilir
Alüminyum Silisyum Alaşımı	4xxx	Yaşlandırılmaz
Alüminyum Magnezyum Alaşımı	5xxx	Yaşlandırılmaz
Alüminyum Silisyum Magnezyum Alaşımı	6xxx	Yaşlandırılabilir
Alüminyum Çinko Alaşımı	7xxx	Yaşlandırılabilir
Alüminyum Ve Diğer Elementler (Lityum Vb.)	8xxx	Yaşlandırılabilir
Boş	9xxx	

Örnek olarak, 1050 alüminyum alaşımında sondan iki rakam alüminyumun %99.50 saflıkta olduğunu gösterirken, soldan ikinci rakam ise safsızlığa etki eden elementlerin

sayılarını göstermektedir. 2xxx'den 8xxx'e kadar yer alan alüminyum alaşımlarının ilk rakamı alaşım türünü, ikinci rakamı ise alaşım kompozisyonundaki değişim değerlerini göstermektedir. Sondan iki rakam ise değişik alaşımları tanıtmak amacıyla kullanılmaktadır [9].

Alüminyum alaşımlarına diğer metallerin ilave edilmesi, mekanik özelliklerinin artmasına olanak sağlar. Örnek olarak, ticari vasıfta alüminyumlarda mevcut küçük miktarlardaki yapı kirleticilerinin bile alüminyumun mukavemetini saf metale kıyasla %50'ye kadar arttırmaya yeterli olduğu literatürde açıkça izah edilmiştir. Alüminyum alaşımlarının üretiminde en fazla kullanılan metaller bakır, silisyum, mangan, magnezyum ve çinko metalleridir. Bu metaller, istenilen nitelikteki ürünü üretebilmek için alüminyum alaşımına, tek veya çoklu halde ilave edilebilmektedir. Döküm alaşımlarında, alaşım yapabilen metaller daha yüksek miktarlarda kullanıldığı zaman hadde alaşımları için bu metallerin toplam yüzdesi, nadir olarak %10'un üstüne çıkmaktadır. Tavlanmış ve dökülmüş şartlarda alüminyum alaşımlarının çekme mukavemeti bileşimlerine bağlı olarak ticari alüminyumunun iki katı kadar artar. Soğuk işlem, hadde alaşımlarının çekme mukavemetini daha çok artırır. Alaşımlandırma işlemi sonucunda, alüminyumun diğer özelliklerindeki değişimiyle birlikte metalin mukavemet özelliğinde artışa sebep olur. Bu değişimler farklı alaşımlarda nadiren aynı olabilir. Çünkü birçok alaşım, esas itibarıyla aynı çekme mukavemetine sahip olmasına karşın; elektrik ve ısı iletkenliği, sünekliği ile üretim kolaylığı açısından birbiriyle önemli farklılıklar göstermektedir [10].

Alaşımlandırma işleminde bazı ilaveler, malzemede yoğunluğu arttırırken, bazı alaşımlarda da daha hafif olmaktadır. Örneğin %10-13 oranında silisyum içeren alaşımların yoğunluğu $2,65 \text{ g/cm}^3$ civarındadır [10].

2.3.2. Alüminyumun döküm alaşımları

Döküm alüminyum alaşımlarında da simgelemede dört rakam kullanılmaktadır. Sadece üçüncü rakamdan sonra bir nokta konulmaktadır [8].

Çizelge 2.3'de döküm alüminyum alaşımlarının simgeleme metodu gösterilmiştir. Burda, 1xx.x serisi için ikinci ve üçüncü rakamlar, alüminyumun noktadan sonraki saflık derecesini gösterirken, noktadan sonraki rakam ise ürünün şeklini göstermektedir. Ürün şekilleri ve sayısal karşılıkları aşağıda belirtilmiştir [8].

(0) - Döküm

- (1) - İngot
- (2) - Modifiye edilmiş ingot

2xx.x ile 9xx.x arası alüminyum alaşımlarında ise ikinci ve üçüncü rakamlar sadece bir sıralama sayısı oluşturmaktadır [8].

Çizelge 2.3 : Döküm alüminyum alaşımlarının gösterimleri [8].

SİMGE	TEMEL ALAŞIM ELEMENTİ
1xx.x	Minumum %99 Alüminyum
2xx.x	Al-Cu
3xx.x	Al-Si-Cu veya Al-Mg-Si
4xx.x	Al-Si
5xx.x	Al-Mg
6xx.x	Kullanılmayan Dizi
7xx.x	Al-Mg-Zn
8xx.x	Al-Sn
9xx.x	Diğer Elementler

Döküm alüminyum alaşımları, genel olarak pres ve kum döküm ile sabit kalıplama yöntemlerinin kullanılmasıyla üretilmektedir. Bu alaşımlar son derece yüksek fiziksel özellikler gösterme ve bununla beraber işlenmeye de elverişlidir. Döküm alüminyum alaşımları kaynak yapılabilirler. Dövme alüminyum alaşımlarında yaygın şekilde uygulanmakta olan ısıt işlemler, döküm alüminyum alaşımlarının bir kısmında da başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Tüm bu özelliklerle beraber, mukavemet ve korozyon özellikleri de oldukça yüksektir [11].

2.4. Alüminyum Alaşım Elementlerinin Etkilerinin İncelenmesi

Alüminyum alaşım haline getirme işleminde kullanılan elementler aşağıdaki başlıklar altında anlatılacaktır. Bu elementler bakır, silisyum, magnezyum, çinko, demir, krom, manganez, nikel ve sodyumdur. Bununla beraber, bu tez çalışmasında kullanılan alüminyum magnezyum alaşımlarından, 5005 ve 5754 türlerinin kimyasal bileşimleri de gösterilmiştir.

2.4.1. Alüminyum bakır alaşımı

Bakır ilavesi, alüminyum metale genel olarak, iyi bir döküm özelliği, dayanıklılık, sertlik ve işlenebilmede kolaylık gibi özellikler kazandırmaktadır. Dövme alüminyum alaşımlarda bakır %3 ile %5 arasında kullanılmaktadır. %5 den fazla kullanılması durumunda mekaniksel olarak zorluklar meydana gelmektedir. Bununla beraber,

korozyon direncini ve elektrik iletkenliğini düşürecektir. Alüminyum dövme alaşımlarında %12'ye kadar bakır kullanılabilir. Alüminyum silisyum alaşımlarında bakır, alaşımın zayıf asitlere, deniz suyuna ve kötü atmosfer şartlarına karşı dayanıklılığını azaltırken, alaşımın mekanik mukavemet özelliğini artırır. Bunun yanında bakır ilave edilmesiyle alüminyum silisyum alaşımlarında düşük genleşme katsayıları elde edilmektedir [8].

2.4.2. Alüminyum silisyum alaşımı

Silisyum ilave edilmesiyle alüminyum alaşımının korozyon direncinde, kaynak kabiliyetinde ve akışkanlık özelliklerinde artış meydana gelir [8].

Modifikasyon işlemleri ve tanecik boyutlarında küçültmelerle iyi bir işlenebilirlik özelliği kazandırılır. Bununla beraber, alüminyuma silisyum ilavesi yapılarak iyi bir döküm malzeme özelliği kazandırılırken, talaş kaldırma zorlaştırılmaktadır [9].

Silisyum içeren fazın dağılım ve şekli, silisyumun mekanik özelliklerine alaşımın bileşiminden daha fazla etki yapar. Yüksek mukavemet özelliği yuvarlak ve küçük primer fazda sağlanmaktadır. İğne şeklindeki silisyumlu faz, darbe, süneklik ve yorulma mukavemet özelliğini azaltırken, çekme mukavemet özelliğini artırır [8].

2.4.3. Alüminyum manganez alaşımı

Alüminyuma manganez ilavesiyle, alaşımların çekme mukavemeti artmaktadır. Bunun yanında, korozyon direnci ve tekrar kristalleşme sıcaklığına zarar vermeden 50-60°C kadar yükseltmektedir. Alüminyum silisyum alaşımlarında, demirin fiziksel ve mekanik özelliklere verdiği zarar manganez yardımıyla giderilebilmektedir. Böylelikle korozyon dayanımı ve mekanik mukavemette artış sağlanmaktadır [9].

2.4.4. Alüminyum çinko alaşımı

Tüm alüminyum alaşımlarına çinko ilavesiyle, işlenebilirlik kabiliyeti, çekme mukavemeti ve haddelebilirlik özelliği artırılmaktadır. Magnezyum ile birlikte ilave edildiğinde ise alaşımın darbe mukavemetini artırır. Alüminyum silisyum alaşımlarında çinko ilavesi çökelme sertleşmelerine neden olduğu için aşınma direnci de artmaktadır [12].

2.4.5. Alüminyum titanyum alaşıımı

Titanyum, alüminyum alaşımlarında tane küçültücü etki yapmaktadır. Bor metali ile birlikte kullanıldığı zaman en yüksek etkiyi gösterir. Alüminyuma titanyum ilavesiyle ısı iletkenliği azalırken, süneklik ve çekme mukavemet özelliği artmaktadır [8].

2.4.6. Alüminyum demir alaşıımı

Alüminyum alaşımlarında demir tane küçültme etkisi yapar. Bunun yanında bazı alüminyum alaşımlarının yüksek sıcaklıklardaki mukavemet özelliğini arttırmaktadır. Alüminyum silisyum alaşımlarında demir, mekaniksel özelliklere olumsuz yönde etki eder. Silisyumun fazla olduğu alaşımlarda, demir gevrek ve kaba bir yapının oluşmasına neden olmaktadır. Bu yüzden bu şekildeki alüminyum alaşımlarda demir miktarının minimum seviyede olması istenmektedir [8].

2.4.7. Alüminyum nikel alaşıımı

Alüminyum alaşımlarına boyutsal kararlılık ve yüksek sıcaklıkta mukavemet özelliği kazandırmak için nikel ilavesi yapılır. Alüminyum silisyum alaşımlarına nikel ilave ederek, düşük genleşme katsayısı ve yüksek aşınma direnci kazanılmış olur [12].

2.4.8. Alüminyum sodyum alaşıımı

Alüminyum silisyum alaşımlarına iç yapıyı modifiye etmek için sodyum ilavesi yapılır. %0,001 ile %0,003 oranında sodyum ilavesi yapılan alüminyum silisyum alaşımlarında, ince ötektik veya ötektik altı modifiyeli malzeme yapıları elde edilmiş olur. Yüksek sıcaklıklarda işlenen alüminyum magnezyum alaşımlarında sodyum, çatlakların meydana gelmesine sebep olur. Magnezyum değerinin %2 den fazla olması gevreklik sorununu ortaya çıkarır [8].

2.5. Alüminyum Magnezyum alaşımları

Alüminyum magnezyum alaşımlarının, mekanik özelliklerinin çok geniş bir aralıkta değişmesinden dolayı, özellikle deniz atmosferinde, korozyona karşı yüksek direnç, düşük ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık, çok iyi kaynak yapılabilme, hafiflik, balistik özellikleri ve yumuşak temperlerde çok iyi şekillendirilebilme kabiliyeti gibi pek çok özelliği bünyesinde toplamasına, bu alaşımların çok değişik sahalarda yaygın olarak kullanılmasına imkan sağlamaktadır [13].

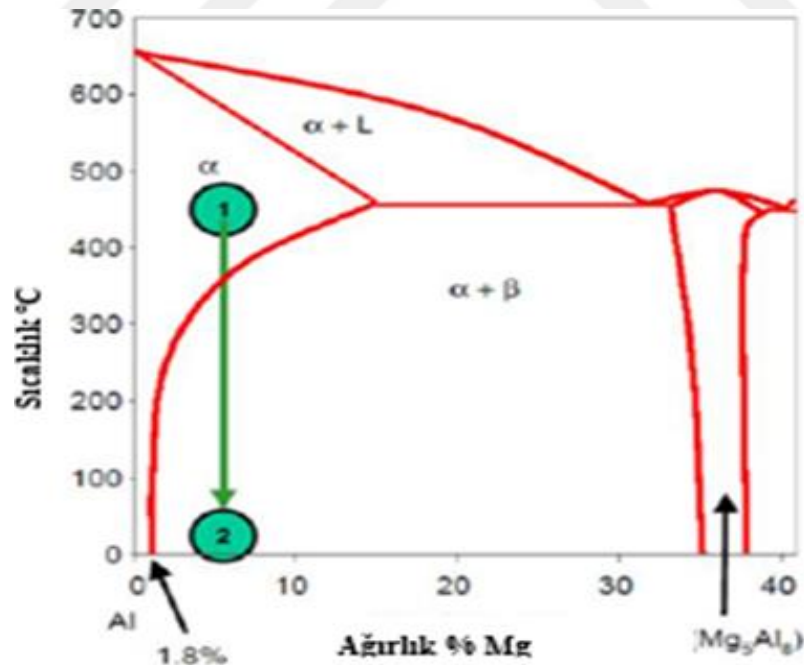
Alüminyum alaşımlarının içerisinde önemli bir yere sahip olan alüminyum magnezyum alaşımları, %6'ya kadar değişen oranlarda magnezyum içerir ve ısıtım işlemler yardımıyla sertleştirilememektedirler. Alüminyum magnezyum denge diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmiştir [14].

Bu tez çalışmasında kullanılacak olan 5005 ve 5754 alüminyum malzemelerin kimyasal birleşimleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : 5005 ve 5754 alüminyum malzemelerin kimyasal bileşimi[14].

Malzeme	Fe %	Si %	Cu %	Mn %	Mg %	Ti %	Zn %	Cr %	%Al
5005	0,45	0,3	0,05	0,15	0,7-1,1	0,0	0,2	0,1	Kalan
5754	0,4	0,4	0,1	0,5	2,6-3,6	0,15	0,2	0,3	Kalan

Magnezyum konsantrasyonu %3'ün altında olan alaşımlarda, hem mukavemet özelliğinde hem de kaynak kabiliyetinde azalma olur. Buna karşılık, sert temperle haddelenmiş bile olsa, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda malzeme yapısı kararlı olmaktadır. Bundan dolayı, teknik saf alüminyumdan daha yüksek mukavemet gerektiren durumlarda, geniş çapta tercih edilmektedir. Kaynak kabiliyeti ve yüksek mukavemetin gerekli olduğu uygulamalarda ise, %3.5'in üzerinde magnezyum içeren alaşımlar tercih edilir [15].



Şekil 2.1 : Al-Mg denge diyagramı [14].

3. KOROZYON VE KOROZYON ÖNLEME YÖNTEMLERİ

3.1. Korozyon Tanımı, Mekanizması ve Çeşitleri

Korozyonun tanımı farklı şekillerde yapılabilmektedir. Dar ve geniş aralıklarda bahsetmek gerekirse korozyon bozulma anlamında kullanılmaktadır. Korozyon kelime olarak Latince’den gelen kemirilmek anlamında kullanılan “corrodere” kelimesinden devşirilmiştir [17].

Bunun yanında korozyon, ISO 8044:2015 standardına göre metallerin bulundukları ortam ile girdikleri fizikokimyasal etkileşimlerin sonucu olarak ortamın ya da parçası oldukları sistemlerin fonksiyonlarını büyük ölçüde kaybetmeleri olarak da tanımlanmaktadır [18].

Materyaller değişken çevresel koşullarda diziksel aşınmalara maruz kaldıklarında aşınırlar veya bozulurlar. Bu aşınmalara veya bozulmalara birçok sebep olabilir. Bunlar genel olarak fiziksel, kimyasal, mekaniksel veya elektrokimyasal nedenler olabilir. Yapıları gereği metaller çok kolay bir şekilde korozyona uğradıkları için genel olarak tüm dünyada sağlık ve ekonomik açıdan dolaylı veya direkt olarak çok büyük zararlara neden olmaktadır. Metaller atmosferde kararsız bir yapıdadırlar ve çevreleriyle etkileşim gösterdikten sonra temel hallerine veya benzer metalik bileşiklere dönme eğilimi göstermektedirler. Tüm bu sebeplerden dolayı, günümüzde yapılan korozyon yavaşlatma ve korozyon önleme çalışmaları, bilim ve endüstri alanlarında büyük önem arz etmektedir [19].

3.1.1. Korozyon mekanizmaları

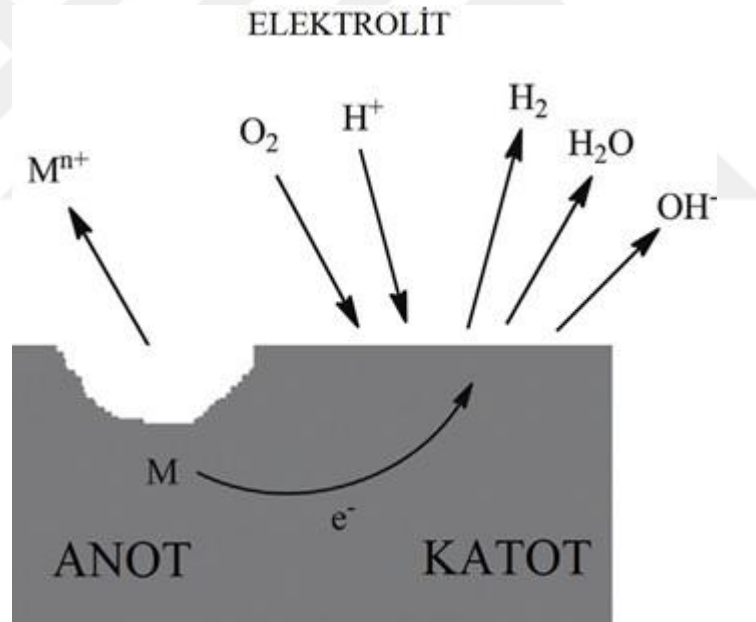
Elektrokimya, kimyanın anabilim dallarından biridir. Korozyon mekanizmaları da elektrokimyasal prensiplere dayanmaktadır. Elektrokimya, bir elektrot ile elektrolitin ara yüzeyinde gerçekleşen elektrik yüklerinin aktarımını içeren kimyasal reaksiyonlar ile ilgilenmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından meydana gelir. Yumuşak çelikte gerçekleşen korozyona bir örnek Şekil 3.1’de verilmiştir. Yumuşak çelik havalandırılmış nötr bir sulu çözeltiye maruz kalmış ise, yüzeyindeki oksit

filmdeki kusurda korozif bir saldırı meydana gelir. Bu kusurlar, filmdeki doğal süreksizlikler veya çizikler gibi mekaniksel hasarların sonucu oluşmuş olabilir [20].



Şekil 3.1 : Yumuşak çelik yüzeyinde korozyon oluşumu [20].

Korozyon mekanizmasındaki reaksiyonlar Şekil 3.2’de verilmiştir. Katotta meydana gelen indirgenme reaksiyonlarıyla, metal iyonları anottan elektrolit çözeltine geçmektedir [21].



Şekil 3.2: Korozyon mekanizmalarında gerçekleşen reaksiyonlar [21].

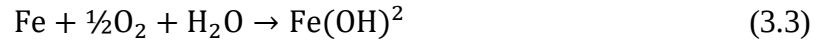
Fe elementi göz önünde bulundurularak, metal yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu;



Katotta meydana gelen indirgenme reaksiyonu;



Fe elementi üzerinde gösterilerek toplam korozyon reaksiyonu:

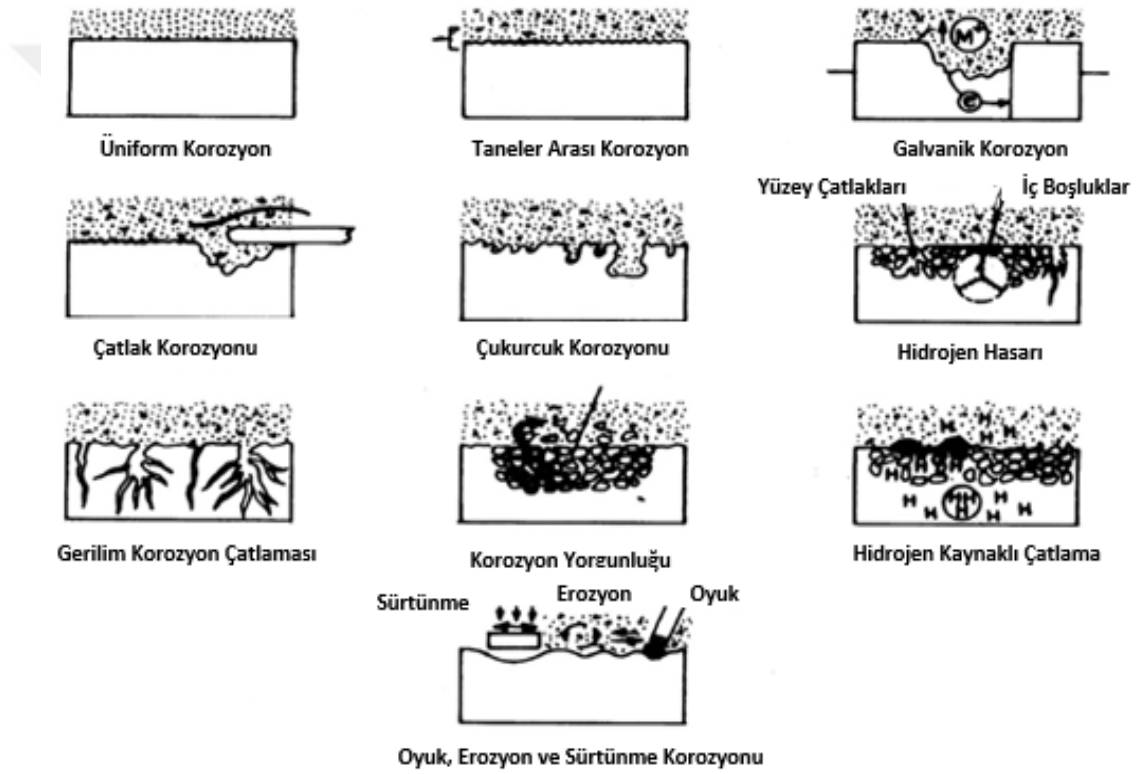


3.1.2. Korozyon çeşitleri

Korozyon, kimyasal ve elektrokimyasal olarak iki farklı türde sınıflandırılabilir.

- Kimyasal korozyon: Metal ve alaşımların gaz ortamda oksitlenmesiyle oluşur.
- Elektrokimyasal korozyon: Metal ve alaşımların suda bozunmalarıdır.

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olaylarının birbirinden oldukça farklı gösterimleri Şekil 3.3’de verilmiştir [22].



Şekil 3.3: Korozyon türleri ve şekilsel gösterimleri [22].

3.1.2.1. Uniform korozyon

Metal yüzeyini her noktasında aynı olan, eşit oranda metal kaybına yol açan korozyonun en basit şekli olarak tanımlanabilir [19].

3.1.2.2.. Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi oluşur ve ergitilmiş metallerin ısıtılıp soğutulması esnasında farklı bölgelerinde işlemlere tabi tutulması veya katılaşması sonucu meydana gelir. Taneciğin ana gövdesinde neredeyse hiç korozyon belirtisi görülmemektedir [19].

3.1.2.3. Galvanik korozyon

İki farklı metalik malzeme elektriksel olarak bağlandığında ve iletken bir çözeltiye koyulduğunda, bir elektrik potansiyeli oluşmaktadır. Bu potansiyel fark, daha elektronegatif malzemenin çözünmesi için bir itici güç sağlamaktadır. Daha yüksek korozyon oranına sahip olan metal, çiftin (anot) korozyon elemanı haline gelmektedir. Diğer üye katoda dönüşür. Katot üzerinde galvanik korozyon meydana gelir. Örnek verilecek olursa, çelik ile bakır arasındaki ilişki göz önüne alındığında, eski bakır boruların, eski çelik karbon çelik borulara bağlandığı gibi durumlarda galvanik korozyon meydana gelmektedir [19].

3.1.2.4. Çatlak korozyon

Metal yüzeyindeki bir çatlağın veya metal-metal ara yüzeylerine sızmış elektrolitin çevresindeki daha yüksek oksijen konsantrasyonunun çözelti ile oluşturduğu korozyon türüdür. Milimetrenin binde biri kadar çatlaklarda bile bu korozyon oluşabilmektedir [19].

3.1.2.5. Çukurcuk korozyon

Metal yüzeyin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon çeşididir. Bu korozyon türünde anot ve katot bölgeleri birbirinden tamamen ayrılmış şekildedir. Bunların dışında az da olsa gerilim korozyon çatlaması, erozyon korozyonu, biyolojik korozyon, hidrojen hasarı, sıvı metal saldırısı, soyulma dökülme korozyonu, sürtünme korozyonu, korozyon yorgunluğu ve ipliksi korozyon gibi korozyon türleri de karşımıza çıkabilmektedir [17].

3.2. Korozyon Oluşumunu Önleme Yöntemleri

Metallerin özelliklerini kaybetmesinin önüne geçilebilmek için korozyon kontrol altına alınmalıdır. Genel olarak korozyonun kontrolünü, çevresel koşullara uygun

malzemelere seçerek, malzemeleri uygun çevresel koşullarda kullanarak ve eğer bu ikisi mümkün değilse, malzemenin yüzey özelliklerini değiştirerek veya malzeme ile korozyona neden olan çevre arasına koruyucu bariyer koyarak sağlayabiliriz. Metaller alaşımlanma ile birlikte yüzey özelliklerinin değişimi sağlanabilir. Bunların yanında çevre ile metal arasına organik veya inorganik kaplama yapılması şartıyla korozyon kontrol edilebilir. Genel olarak koruyucu kaplamaların kullanımı, anodik koruma, katodik koruma ve elektriksel yöntemler, korozyon önleme yöntemleri olarak gruplandırılabilir. Bu yöntemler sayesinde korozyon hızının düşürülmesinin yanında, korozyon tamamen ortadan kaldırılabilir [23].

3.2.1. Katodik korumayla korozyon önleme

Katodik korumanın temel prensibi, elektrokimyasal korozyon teorilerine dayanmaktadır. Korozyonu kontrol edebilmek için katodik korumada elektrik akımlı bir sistem kullanılır ve oldukça etkili bir yöntemdir. Katodik korumanın temeli korunacak metali, pilin katodu hâline getirmektir. Elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta anodik reaksiyon ($Me \rightarrow Me^+ + e^-$) yani yükseltgenme reaksiyonu meydana gelir ve katotta buna kimyasal olarak eşdeğer olan katodik reaksiyon yani indirgenme reaksiyonu devam edecektir. Korozyon, bu iki reaksiyonun gerçekleşmesiyle oluşmaktadır. Dıştan akım verilerek anodun potansiyellerinin açık devre potansiyeline getirilmesi sağlanarak metalin yüzeyi aynı potansiyele ulaşır ve elektrokimyasal reaksiyonun durdurulması şartıyla korozyon önlenmiş olacaktır [23].

3.2.2. Anodik korumayla korozyon önleme

Anodik koruma, katodik koruma gibi etkili bir korozyon önleme yöntemi değildir. Temelde elektrokimyasal olarak bir pasifleştirme yöntemidir. Anodik korumada da katodik korumada olduğu gibi, metal dıştan bir akım uygulanarak korunmaktadır. Pasifleşme özelliği gösterebilen çok az sayıdaki metallerde, anodik potansiyel değerlerinde, yani korozyon akımının düşük olduğu pasif bir durumda tutularak sağlanmaktadır. Korozyondan korunmak istenilen metalin aktif bölgeye kayması durumunda korozyon tekrar başlayacaktır. Bu yüzden kontrollerin titiz bir şekilde yapılması önem taşımaktadır [23].

3.2.3. Yüzey kaplamalar ile koruma

Korozyondan yüzey kaplama ile korumada temel olarak üç çeşit kaplama tipinden söz edilebilir. Bunlar organik, inorganik ve metalik kaplama türleridir.

Organik kaplama tekniğinde boyalar kullanılır ve boyalar pigment denilen ince partiküller ile bunları askıda tutan taşıyıcıların birleşiminden oluşmaktadır. Pigmentler metal yüzeyi ile reaksiyona girerek tutunan ve zamanla değişmeyen tabakalar meydana getirirler. Metal yüzeylere organik kaplamaların uygulanabilmesi için metalin bulunduğu ortamda bir korozyon direnci olması gereklidir. Metal korozyon direncine sahip olmaması durumunda, kaplamanın boşluklu olduğu veya zamanla dökülme yaşanan noktalarda korozyon meydana gelmektedir [24].

Kimyasal reaksiyonların sonucunda metallerin yüzeylerinde oluşturulan koruyucu tuz ve oksit tabakaları inorganik kaplamalara girer. Bu bağlamda eloksal kaplama en bilinen kaplama tiplerindendir [24].

3.3. Metalik Kaplamalar

Metalik yüzeyin korozyon direncini artırmak için en sık uygulanan yöntem metalik kaplamalardır. Metalik kaplamalarda, metalin korunmasına bağlı olarak kaplama kalınlığı çok önemlidir. Metal parçaların yüzeylerine yapılan kaplama sonrası, yüzeyde oluşan kaplama kalınlığı ve kaplama miktarı ortam koşullarına bağlı olarak kaplamanın ömrünü belirlemeye yardımcı olmaktadır. Bu nedenle de tercih edilen kaplama tipi kadar uygulama yöntemi de oldukça önemlidir [25].

3.3.1. Metalik kaplama yöntemleri

Metalik kaplama; daldırma metodu, püskürtme(sprey) metodu ve elektrolitik kaplama yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir.

3.3.1.1. Daldırma metodu

Eski ve yaygın olarak kullanılan kaplama uygulamalarından biridir. Kaplama materyali olarak çinko, kalay, kurşun ve alüminyum gibi erime sıcaklığı düşük metaller kullanılır. Metal parçalar bir askı üzerine asılarak ya da uygun sepetlere uygun yükleme miktarında doldurularak kaplama kimyasalına daldırılır. Daha sonra yüzeyde birikebilecek kimyasalın uzaklaştırılması amacı ile belirli sürelerde santrifüj denilen yüksek hızda döndürme işlemi uygulanarak kaplama işlemi başlamış olur [25].

3.3.1.2. Püskürtme metodu

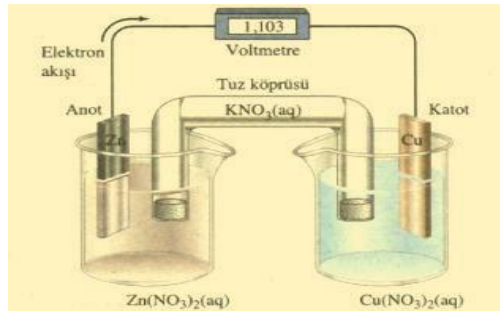
Püskürtme(sprey) yöntemi ile kaplama aynı daldırma metodunda olduğu gibi daha çok erime sıcaklığı düşük metallere uygulanır. Genellikle geometrik yapısı daldırmaya uygun olmayan, boyut olarak sepete ya da askıya sığmayacak genişlikte ya da uzunlukta olan, girintili çıkıntılı yüzeylerde hava kabarcığı ya da kaplama almaya engel olabilecek tırnak ya da kaynaklı parçaların bulunduğu durumlarda uygulanan kaplama metodudur. Daldırma metoduna oranla çok daha fazla hammadde sarfiyatına sebep olduğu için ilk sırada tercih edilen bir yöntem değildir [25].

3.3.1.3. Elektrolitik kaplama

Metal parça farklı veya aynı bir metal tuzu içeren bir sulu çözelti içerisinde kuvvetli bir katodik elektrik potansiyeli ile kaplanır. Metalin çözeltide indirgenmesi, katodik reaksiyonlar ile oksijen ve hidrojen çıkışıyla gerçekleşmektedir. Bu sebepten dolayı hidrojen sürekli artış göstermekte ve kırılabilirlik problemlerine neden olabilmektedir. Diğer bir olası problem ise kenar, köşe ve çıkıntıların yüksek elektriksel alanın oluşmasına bağlı olarak düz yüzeylere göre daha hızlıca kaplama almasıdır. Eğer kaplama süreleri kontrol altında tutulmaz ise kenar ve köşelerde daha yüksek kaplama kalınlığı ile karşılaşılabilir [25].

İnce elektrolitik kaplamalar tek tabaka olarak uygulanabilmesinin yanında farklı metallerden çok katlı kaplamalar olarak da uygulanabilirler. Örnek olarak; otomotiv sektöründe iyi bir yapışma sağlamak amacıyla önce çinko, sonrasında korozyon direncini artırmak amacı ile üstüne kataforez kaplama yapılmaktadır.

Elektrolitik kaplamalar elektrokimyasal hücreler ile uygulanmaktadır. Şekil 3.4’de elektro kimyasal hücrenin şematik gösterimi verilmiştir. En bilinen kaplama tipleri; krom, nikel, kalay ve çinkodur.



Şekil 3.4 : Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi [41].

Galvanik ya da elektrolitik olan eelektrokimyasal hücrelerde; galvanik hücreler, elektrik enerjisini kendi başlarına depolayabilirlerken, elektrolitik hücrelerin çalışabilmesi için mutlaka dışarıdan elektirik enerjisi sağlanması gerekliliğı vardır. Katot çinko, anot bakır olduğı zaman elektrolitik hücrenin çalışabilmesi için dışarıdan bir elektirik enerjisine ihtiyaç olurken; anot çinko, katot bakır olduğı zaman galvanik hücre kendiğıliğinden çalışacaktır [26].

3.3.2. Elektrolitik kaplamaların kalitesini etkileyen faktörler

Elektrolitik kaplamanın kalitesi üzerine etki eden faktörler akım yoğunluğu, derişim ve karıştırma, sıcaklık, metal özellikleri, elektrolit özellikleri ve pH etkisi olarak tanımlanabilir [26].

3.3.2.1. Verilen akımın yoğunluğu

Akım yoğunluğunu arttırmanın kaplama üzerinde oluşan yapıda iki şekilde etkisi olur. Akımın yoğunluğunu arttırdıkça, yüzeydeki kristal oluşma hızı artarken, ince bir kaplama tabakası meydana gelir. Akım yoğunluğunu daha çok arttırırsak katot bölgesinde deşarj edilen metal iyonları çözelti içerisinde gelen iyonlarla yeterince karşılanamayacağından katot bölgesinde bir fakirleşme oluşur. Bunun sonucu olarak homojen şekilde olmayan kaplamanın kalitesi azalır [26].

3.3.2.2. Derişim ve karıştırma

Derişim, kaplama yapısı üzerinde oldukça etkili ve önemlidir. Kristal oluşum hızları fazla olacağından, metal yüzeye iyi tutunan ve ince bir kaplama tabakası meydana gelecektir. Katot bölgesindeki fakirleşme durumunu karşılamak için kaplanacak parçayı banyoda hareketli tutmak daha faydalı olacaktır. Bunun yanında belirli sürelerle filtresinin değıştirilip temizlenmesi de çok yararlı olacaktır [26].

3.3.2.3. Sıcaklık

Sıcaklığın artması, bir yandan difüzyon hızını arttıracağından kristal oluşum hızını artırır ve küçük yapıda kristaller oluşturur. Bunun yanı sıra katotta polarizasyon azalır ve daha iri kristallerin meydana gelmesine, kristallerin daha da büyümelerine ve de hidrojen gerilimi azalacağından, hidrojen çıkışını kolaylaştırıp süngerimsi bir yapının oluşmasına neden olacaktır [26].

3.3.2.4. Metal ve elektrolit özellikleri

Kaplanacak metalin, kaplama kalitesi üzerindeki etkisi oldukça yüksetir. Döküm parçaları göz önüne alırsak kaplama işlemi çok diikatli şekilde yapılmalıdır çünkü döküm parçaların ısıyı kendi bünyesine çekmesi zor olduğu için, kaplama sonrası yüzeylerde kabarmalar meydana gelebilir. Bu durum, kullanılan metalin uygun olmamasıyla alakalıdır ve kaplama kalitesinin kötü olduğunu göstermez.. Kompleks tuzların elektrolizi ile sağlanan kaplamaların normal tuzlar ile elde edilen kaplamalardan iyi olduğu günümüzde halen daha çok kabul görmektedir [26].

3.3.2.5. pH'ın etkisi

Elektrolit, asitli çinko, bakır, kalay ve nikel gibi asidik veya alkali karakterlerdeki kadminyum, siyanürlü çinko gibi alkali siyanürlü ortamlarda hazırlanmaktadır. Elektrolitlerin, istenilen pH değerlerinin üstünde yada altında olması kaplama kalitesini olumsuz etkilemekte ve bozulmasına sebep olmaktadır [26].

4. FOSFAT KAPLAMA

Fosfat kaplama, demir ve demir dışı metallerin son işlem ve yüzey işlemi için, metal ön işlem proseslerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ekonomik, operasyon hızı, mükemmel korozyon direnci, aşınma direnci, adezyon ve yağlama özelliklerinden dolayı fosfat kaplama, otomotiv endüstrisinde ve cihaz endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir kaplama türüdür [4].

4.1. Fosfat Kaplamanın Karakterizasyonu

Fosfat kaplamanın kompozisyonu, uygulama metoduna (sprey veya daldırma), banyonun karıştırılma derecesine, banyo kimyasallarına, banyo kimyasal çeşitlerine, hızlandırıcının kalitesine ve diğer metal iyonlarının varlığı gibi faktöre bağlı olarak değişmektedir. Chamberlain ve Eisler metal yüzeyi ile fosfat banyosunun birkaç saniye temasında metale saldırarak, çok ince film oluşturacak radyoaktif izotopları buldu. Oluşacak olan bu film metalin fosfatlarını ve oksitlerini içerir. Çelik olması halinde ferrous fosfatın oluşması çok muhtemeldir. Fosfat kaplamanın gelişimi alt kristal yüzeyinin oluşumu ile başlar. Fosfat kristalleri bu alt kristal yüzeyi üzerinde hızla oluşur. Gelişmekte olan kristallerin sayısı zamanla sabitlenir. Çünkü çekirdeklenme ve gelişme yalnızca alanın sabit sayısı ile sınırlanmıştır. Kristal yapısı ve boyutu; yüzey ön hazırlama metodu, sıcaklık ve banyo kompozisyonu gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir [4].

Çoğu enstrümantal yöntem fosfat kaplama bileşenlerinin kontrolü için kullanılmaktadır. Bunlar, Enerji Dağıtıcı Spektroskop (EDS), kimyasal analizler için Elektron Spektroskopu (ESCA) ve X-Işığ Kırınımı (XRD)'dır. Neuhaus XRD analizleri raporlarına göre, fosfolitler $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ve hepoitler $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ demir üzerine çinko fosfat kaplamada önemli bileşenlerdir. Temel metal ile temas eden yüzeyde fosfolit oluşur. Fosfolit veya hepoit yapıda sayısal oran değişkendir ve çözeltinin içerdiği toplam demir miktarına bağlıdır. Çözelti içerisindeki Fe (II) miktarı yükseldiği zaman demir $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ formunda yer alır.

Demir zararlı etkilere sahip olduğundan dolayı kaplama içerisindeki demir miktarının oranı önemlidir. Bu nedenle, fosfat kaplama içerisindeki fosfolit ve hepoit halde niceliksel bakımdan açıklanması için P oranı belirlenmelidir [4].

$$P = \frac{\text{Fosfolit}}{\text{Fosfolit} + \text{Hepoit}} \quad (4.1)$$

4.2. Fosfat Kaplama Kalınlığı ve Kaplama Ağırlığı

İnterkristalin boşlukları ihmal edilirse, düzensiz yüzey ve fosfat kaplamalı yüzeyin tam olarak homojen olduğu kabul edilirse, fosfat tabakasının kaplama kalınlığı ölçülebilir. Fosfat kaplama çeşidine göre kalınlık 1-50 µm arasında değişir. Pratik amaç için kalınlık genellikle birim alan başına düşen ağırlığa göre belirlenir ve genellikle kaplama ağırlığı olarak tanımlanır [4].

Kaplama kalınlığı ve kaplama ağırlığı arasındaki bu oran Lorin'e göre çoğu endüstriyel fosfat için 1,5–3,5 arasında değişir. Düşük ve orta ağırlıklı kaplamalarda 1,0 µm kalınlık 1,5–2,0 g/m² ye eş değerdir. Kaplama ağırlığının belirlenmesi tahrip edici bir testtir. Bu testte önce standart test plakası tartılır sonra bir çözelti içerisinde kaplama sökülür ve kaplama yok olur (Aradaki fark kaplama ağırlığını verir). Yaygın fosfat sökme metotları inhibitör olarak 20 g/L antimony trioksit içeren konsantre kromik asit çözeltisi (% 5), veya sodyum hidroksit (%15 lik) çözeltisidir [4].

Tahribatsız çinko fosfat kaplama ağırlığını belirlemek için 'Specular Reflectance Infrared Absorption (SRIRA)' cihazı Cheever tarafından geliştirildi (Cihaz metal üzerindeki kaplama kalınlığını direk olarak belirleyebilmektedir [4].

Fosfat kaplama endüstrisinde genellikle kaplama ağırlığı bir kalite kontrol metodu olarak kullanılır. Fakat fosfat kaplama ağırlığı direk olarak korozyon performansı ile ilişkili değildir. Fosfat kaplama ağırlığı, kaplamanın kalitesini değerlendirmede yalnızca bir değerdir. Kaplama kalınlığı, viskozite, yapı homojenliği vs. gibi fosfat kaplamanın diğer karakteristikleri ile beraber dikkate alınması gereklidir [4].

4.3. Fosfat Kaplama Gözenekliliği

Kaplama gözenekliliği, kaplamanın kimyasal kompozisyonuna, banyonun demir miktarına, uygulama süresine ve fosfat çözeltisinin çeşidine bağlı olarak değişir.

Yüzeyde sadece fosfat kaplı ise kaplama gözenekliliği fosfat kaplamanın korozyon performansını kötü etkileyen bir faktördür [4].

Fosfat kaplama gözenekliliği bazı durumlarda büyük avantaj sağlar. Çünkü fosfat kaplama içerisindeki boşluklar büyük bir rezervuar (depo) gibi davranarak organik maddelerin (kataforez ve toz boya) biriktirilmesinde önemli rol oynar. Homojen kristalli fosfat kaplamalar, boya filminin yüzeye tutunmasını arttırdığı için (kataforez ve toz boya kaplama öncesi yüzey hazırlama prosesinde) tercih edilir. Bununla; iri kristal taneli fosfat kaplamalar, yağlama ve vernik işlemi yapılacak malzemelerin ön işlemlerinde de tercih edilir [4].

4.4. Fosfat Kaplamanın Kararlılığı

Fosfat kaplamanın kararlılığı önemli bir karakteristik özelliştir. Fosfat kaplama, devamında yapılacak boya prosesleri için bir ön işlemdir. Son zamanlarda boya ile ilgili çalışmalarda çok sayıda gelişme yaşanmıştır [27].

Kataforez kaplama öncesi ön işlem proseslerinde çinko fosfat kaplama yerine, tri-katyonlu çinko fosfat kaplamanın geliştirilmesinin sebepleri aşağıdaki gibidir;

1) Fosfat kaplamanın gözenekliliği azaltmak

Kataforez kaplama süresince su, hidroksil iyonlarına ayrışır. Hidroksil iyonlarının oluşumu, fosfat kaplamanın ayrışmasına sebep olduğu için, kritik olarak değerlendirilir. Bazı araştırmacılar yüksek pH ortamında fosfat tabakasının çözünebileceğini doğrulayıp, kataforez kaplama süresince fosfat kaplamanın da yaklaşık %30-40 oranında çözünebileceğini belirttiler. Bu çözünmeye fosfat kaplamanın yüksek kaplama gözenekliliğinin sebep olduğunu bildirdiler [28].

2) Fosfat kaplamadaki ağırlık kaybının azaltılması

Kataforez kaplamanın kurlenmesi için gerekli olan sıcaklık ve zaman değerleri yaklaşık 180 °C de 20 dakikadır. Kojima, Sugaya ve Kondo ya göre bu gibi kurlenme şartları altında fosfat kaplamayı oluşturan kristaller yapı değişimine uğrar, bu sebepten dolayı fosfat kaplama da belirgin bir ağırlık kaybı olur. Bu ağırlık kaybının %15'den daha az olacak şekilde kısıtlanması gerekir. Aksi takdirde fosfat kaplamanın bozunmasına sebep olur ve bu durum da korozyon dayanımını azaltır [29,30].

3) Fosfolit halce zengin fosfat kaplama elde etmek

Fosfat kaplamanın termal stabilitesi belirlenirken kataforez kaplamanın normal pişirme şartları göz önünde bulundurulmuştur (180 °C’de 20 dakika). Oldukça belirgindir ki bu durumda fosfat, hepoit ve fosfolit bihidrat kristallerinden oluşacaktır. Bu bihidrat hepoit ve fosfolitin rehidretasyonu ıslak adezyon özelliklerini belirlemede oldukça önemli bir rol oynar. Sulu çözelti içerisine daldırma (su banyosunda bekletme) veya yüksek nemli atmosfere maruz kalma gibi dehidratasyon şartları altında hepoit bihidrat kristalleri, çinko oksidin oluşumu ile birlikte tetrahidrat halde rehidrasyona uğrar. Bu ürünlerin oluşumu, gerilim oluşturarak boya ile fosfat arasındaki bağları gevşetmektedir. Bu boyanın ıslak adezyonu hakkında bize bilgi verir. Fosfolit bihidrat kristalleri rehidrat fenomononun direncini belirler. Liebau, hepoit ve fosfolit bihidrat kristallerinin davranışını hesapladı. Ona göre hepoite de Zn^{+2} ’nin iyonunun koordinasyon durumu esnektir. Ya ortohedral ya da tetrahedral koordinasyonda bulunabilir. Bu durum dehidratasyon prosesinin meydana gelmesine olanak sağlar ama fosfolite Fe^{+2} iyonları yalnızca oktohedral koordinasyon durumunu işgal eder, bu koordinasyon durumunda doymamış haldedir. Bundan dolayı dehidratasyon prosesleri, tersinmez yapı değişimi olarak sonuçlanır. Kataforez kaplama, kürlenme ve kullanım şartları altında en uygun olan fosfat, fosfolit halce en zengin olan fosfattır. Fosfolit hal olarak en zengin fosfat kaplamalar elde etmek için fosfatın formülasyonu modifiye edilmiştir [29,30].

4) Çinko ve çinko alaşım kaplamalı çelikler üzerinde hepoit hal bakımından zengin olmayan fosfat tabakası elde etmek

Bir de otomobil araç iskeletlerinde çinko, çinko alaşım kaplamalı çelikler gibi önceden kaplanmış çeliklerin kullanımıyla beraber, fosfat kaplamanın stabilitesi ile ilgili olarak çözünmesi gereken sorular ortaya çıkarmıştır. Fosfat kaplamada çinko fosfat banyosu kullanıldığı zaman, çinko ve çinko alaşım kaplamalı çelik yüzey üzerinde oluşan fosfat kaplama yalnızca hepoit halden oluşur. Daha önce belirtilmişti ki, hepoitçe zengin fosfat kaplamalar daha sonraki kataforez kaplama için istenmez. Bu sebepten dolayı fosfat kaplamanın formülasyonu hepoite bakımından zengin olmayan kaplama ürünleri ile modifiye edilmiştir [29,30].

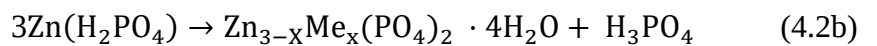
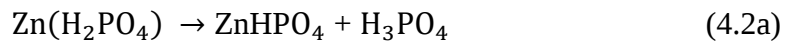
Tüm bu sebeplerden dolayı, fosfat kaplama önemli amorf malzemelere sahip olmalıdır. Fosfolitçe zengin olması, olmazsa olmaz bir şart değildir. Mangan ve Nikelin içerisine girmesiyle modifiye olan düşük çinkolu fosfatlar kataforez kaplamalara çare olacak şekilde tasarlanmıştır. Özellikle fosfat banyosundaki

Mn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının varlığı otomotiv endüstrisine çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Mn^{+2} iyonlarının kristal çekirdeklenmesinde Ni^{+2} iyonlarından daha çok etkin olduğu rapor edilmiştir. Mn^{+2} iyonlarının eklenmesi diğer faktörlere de yarar sağlamış ve Mn^{+2} iyonlarının varlığının fosfat kaplamalarda, korozyon direncini arttırdığı ispatlanmıştır. Çinko fosfat banyoları içerisindeki Mn^{+2} iyonlarının varlığı fosfat kaplamanın oluşum hızını da arttırmaktadır. Bu da düşük banyo sıcaklığında çalışmaya olanak sağladı. Bu sayede ısıtma maliyetlerinden oldukça büyük miktarda tasarruf edilmesini sağlamış oldu [29,30].

Ayrıca çinko fosfat kaplama içerisindeki Mn^{+2} iyonlarının varlığı galvanizli çelikler üzerinde beyaz beneklerin oluşmasını engellemektedir. Ancak mangan içeriğinin belirli bir düzeyi aşmasından sakınılmalıdır. Bu durum korozyon direncinin azalmasına sebep olur. Gelişmiş analitik teknikler göstermiştir ki mangan, kaplamanın her tarafına dağılır, nikel ara yüzeyde toplanır ve ikisinin varlığı da maksimum performansa katkıda bulunur. Bu sonuçlar Electro Spin Resonance (ESR) tekniğine dayanılarak doğrulanmaktadır [29,30].

Fosfat kaplama banyosuna Ni^{+2} nin eklenmesi korozyon dayanımını arttırmanın yanı sıra kaplama yüzeyindeki adezyonu da arttırır. Bu durum, fosfat kaplamanın gözeneklerin tabanında Ni^{+2} iyonlarının yer almasından kaynaklanmaktadır. Çinko kaplı çeliğin fosfatlanmasında, nikelin boya adezyonunu arttırması, yüzeyi korozyondan koruması, mikro kristalli fosfat yüzeyinin oluşumuna dayanır. Nikel, gözeneklerin tabanında yalnızca korozyon direncini arttırmada değil, fosfatlama boyunca yüzey reaksiyonlarını da hızlandırmada önemli rol oynar. Ayrıca nikel, fosfatın yapısında fosfat kristallerinin modifikasyonuna girer ve nükleon merkezi olarak rol oynar [31].

Nikel ve Mangan hepoit yapıya girmektedir ve aşağıdaki denklemlere göre oluşmaktadır.



Modifiye hepoite kristallerinin kimyasal yapısı $Zn_{3-x}Me_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ burada $Me=Ni$ veya Mn Nikel veya Mangan bir arada olduğu zaman hepoite karışımının kimyasal yapısı $Zn_{3-x-z}Ni_xMn_z(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ şeklindedir. Böyle bir yapının olduğu, Elektro Spin Rezonans'ı (ESR), Kapsamlı X Ray Absorption Fine Yapısı

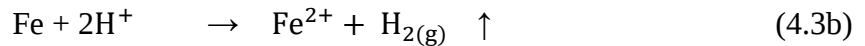
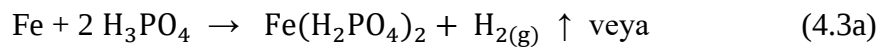
(EXAFS), Laser Raman Spektroskopisi gibi farklı analitik tekniklerle doğrulanmıştır [31].

4.5. Fosfat Kaplamanın Reaksiyon Mekanizması

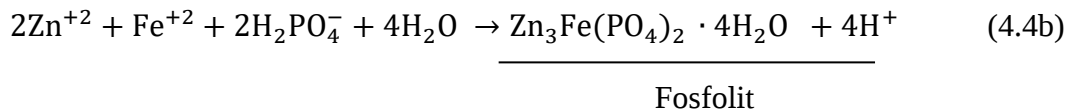
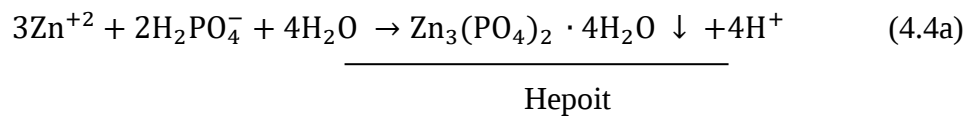
Bilinen tüm fosfat kaplama uygulamalarının birinci adımı serbest fosforik asit ile metal yüzeyinin aşındırılmasıdır. Hızlandırıcı, aşındırma reaksiyonunu hızlandırdığı için fosfat kaplama banyosuna ilave edilir. Bu işlem oluşan hidrojeni oksitleyerek bertaraf etmek ve banyoda biriken demiri iki değerlikli halden üç değerlikli hale getirip çöktürerek gerçekleşir. Hidrojen iyonunun tüketimi metal yüzeyine komşu difüzyon yüzeyindeki pH'ın değişimine yol açar. Çözünürlük limiti aşılar ve takibinde çinko fosfat çöker. Soğuk haddelenmiş çelik tabakasından, çinko kaplı çelik tabakasından ve alüminyum yüzeylerden 0,5-2,0 g/m² arasında metal aşınır. Çinko fosfat çözeltileri genellikle çinkonun dehidrojen fosfatlarını, nikel, mangan, serbest fosforik asit, sodyum nitrat, florsilisik asit, bir veya birkaç oksidasyon bileşiği (sodyum nitrit, hidrojen peroksit, hidroksilamin, sodyum klorat, nitroguanidin (CN₄), N-metilmorpholin-N-oksit (NMMO), asetaldoksim, nitro benzen sulfonat gibi) bileşiklerden oluşur [31].

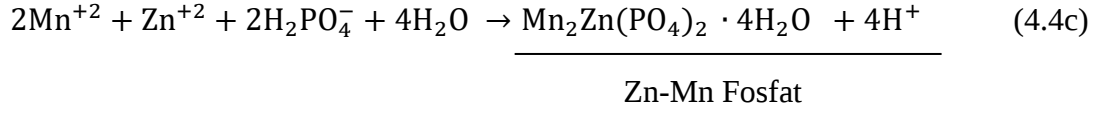
Zn, Ni, Mn iyonları, çelik yüzeyinden gelen (FeII) demir iyonları, fosforik asit ile beraber yüzey oluşumunda rol oynar. Diğer tüm kimyasallar hızlandırma, okside etme, kimyasal aşındırma, banyo ve film stabilizasyonu gibi fonksiyonları destekler. Çelik yüzey üzerindeki fosfat reaksiyonu 4.3, 4.4, 4.5 denklemlerinde gösterilmiştir [31].

Pickling reaksiyonu,

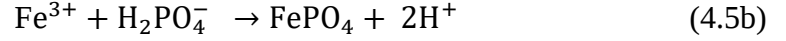


Kaplama oluşumu,



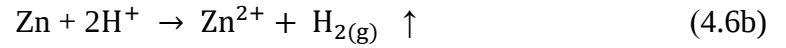


Çamur Oluşumu,

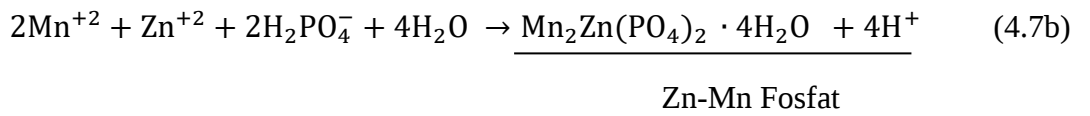
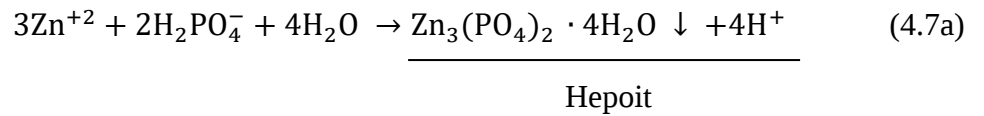


Aynı zamanda çelik ve alüminyum fosfatlama prosesleri için kullanılan fosfat banyoları, ayrıca flor içerir. (Hidroflorik asit, Alkali florür veya Alkali biflorür). Flor miktarı proses ve uygulama çeşidine (sprey veya daldırma) bağlı olarak 50 ila 250 ppm civarında değişir. Patent literatüründe düşük çinkolu fosfat proseslerinin çalışma çözeltileri içerisindeki Zn-PO₄ oranı belirlenmiştir. Orijinal de bu oran 1:12- 1:120 olmalıdır, fakat bu günlerde bu oran 1:20-1:100 olarak değişmiştir. Fosfat kristalleri yalıtıcıdır. Fakat fosfat kaplı yüzey %1 gözenek teşkil eder. Bu kataforez kaplama için çok önemli bir ön koşuldur. Çinko kaplı çelik sac üzerindeki fosfat reaksiyonları 4.6, 4.7 denklemlerinde gösterilmiştir [31].

Pikling Reaksiyonu,



Kaplama oluşumu,



Alüminyum yüzeyler üzerindeki fosfat reaksiyonları 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 denklemlerinde gösterilmiştir [31].

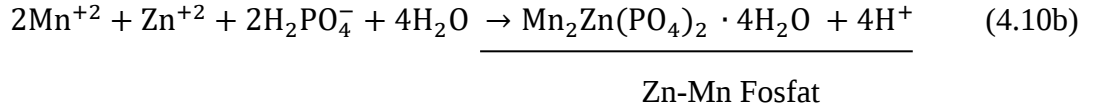
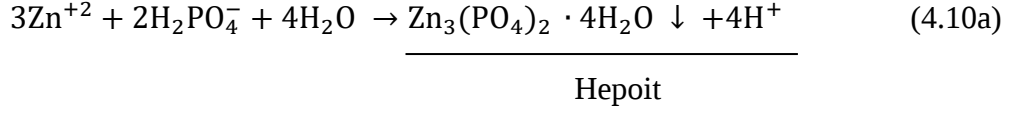
Pikling reaksiyonu,



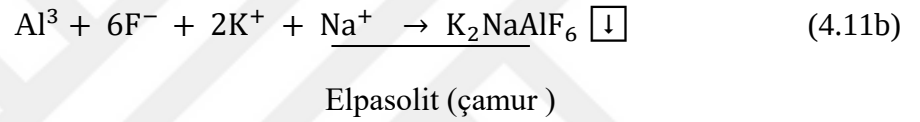
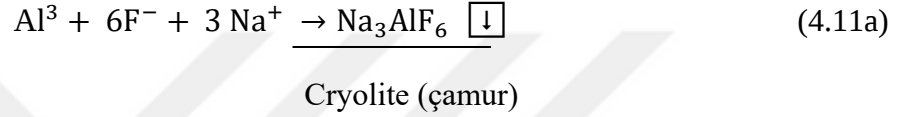
Kompleks oluşumu,



Kaplama oluşumu,



Çamur oluşumu,

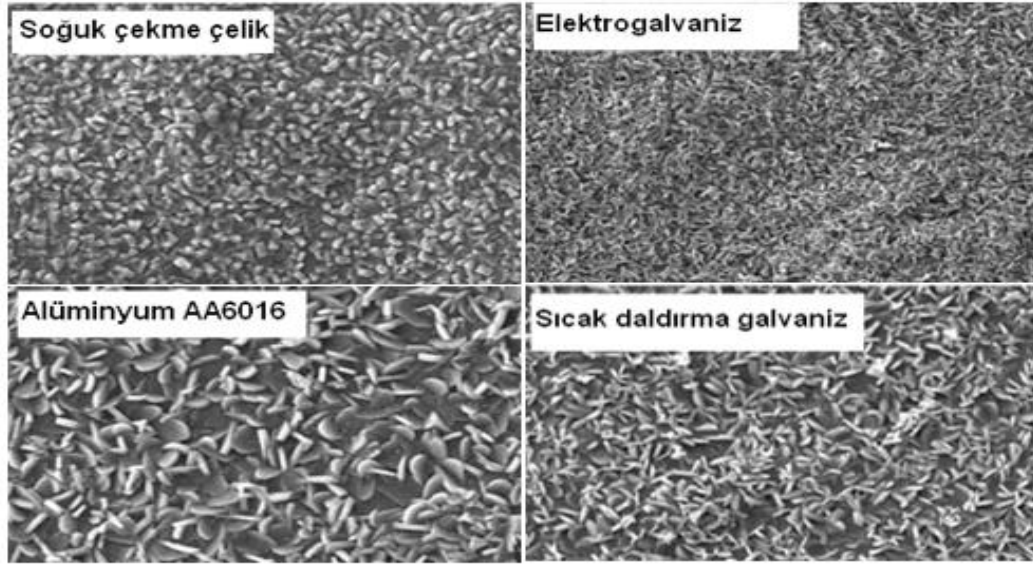


Fosfat kaplamalı yüzeylerin kendine özgü kompozisyonu, çelik, çinko ve alüminyum yüzeyler için farklıdır ve Çizelge 4.1’de gösterilmektedir [31].

Çizelge 4.1 : Çelik, çinko, alüminyum yüzeyler üzerindeki kompozisyon ve çinko fosfat kaplamalar [31].

	% Zn	% Ni	% Mn	% Fe	% P_2O_5
Soğuk Çekme Çelik	31	0,9	2,2	6,5	41
Elektro galvanizli Çelik	45	0,9	5	-	40
Alüminyum	44	0,9	9	-	42

Çelik, çinko ve alüminyum yüzeyler üzerindeki çinko fosfat kaplamaların SEMs (scanning electronic micrographs) resimlerinin taranmış şekli Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Morfoloji substratın (kaplanan metalin) çeşidine bağlıdır. Farklı metal yüzeyler üzerinde oluşan fosfat kristallerinin görünimleri de farklı şekillerdedir.



Şekil 4.1 : Soğuk çekme sac, elektrogalvanizli sac, sıcak daldırma galvanizli sac, alüminyum sacın düşük çinkolu fosfat kaplamalarının kristal morfolojileri [31].

Fosfat prosesleri boyunca çamur oluşur, fosfat kaplanan yüzeyin sabit performansı sürdürmesi için çamurun filtrasyon tekniği ile sürekli uzaklaştırılması gerekir. Şu an birçok tri-katyonlu fosfat prosesinde nitrit hızlandırıcılar kullanılır. Sodyum nitrit teknik açıdan ideal hızlandırıcı olarak düşünülebilir fakat sodyum nitrit toksit, yangın teşvik edici ve suda yaşayan canlılara karşı tehlikelidir [31].

4.6. Fosfat Kaplama Özellikleri Üzerine Metal Kompozisyonunun Etkisi

Alaşım elementlerinin varlığı, kimyasal yapısının sebep olduğu farklılıklar substratın fosfatlanabilirliğini verir. Genellikle çelikler, az miktarda krom, nikel, molybdenum ve vanadium gibi zor fosfatlanmayan çoğu soy metal ile birlikte bulunur. Farklı miktarlarda krom, nikel, bakır içeren soğuk çekme çeliklerin fosfatlanabilirliği Çizelge 4.2’de verilmiştir [4].

Çizelge 4.2 : Farklı miktarlarda krom, nikel, bakır içeren soğuk haddelenmiş çeliklerin fosfatlanabilirliği [4].

Malzemenin Adı	Cu+Ni+Cr (ppm)	Yüzey Pürüzlülüğü Ra (mm)	Fosfatlanabilirliği	Kaplama Ağırlığı (g/m ²)	
				Merkezde	Kenarda
CRS-A	300	<0.8	1	4.32	3.87
CRS-B	200	>1.2	1	4.04	5.39
CRS-C	800	<0.8	5	2.86	3.09
CRS-D	1000	>1.2	4	3.54	3.59

Fosfatlanabilirlikte görsel görünüm esas alınmıştır. Değerlendirme ölçütü 1-İyi, 5-Zayıf şeklindedir [4].

Krom, nikel ve bakırın toplam konsantrasyonu 200–300 ppm oranında olduğu zaman fosfatlanabilirliğinin etkilenmediği Çizelge 4.2’de belirgin olarak görülebilir. Bu metallerin toplam konsantrasyonu 800 ppm’e ulaştığı ve aştığı zaman fosfatlanabilirliğin şiddetli etkilendiği görülmektedir. Karbon, fosfor, sülfür, mangan ve silisyum miktarı çelikte fazla olduğu zaman fosfatlanabilirlik etkilenir. Düşük karbonlu çelikler kolaylıkla fosfatlanabilir ve yüksek kalitede kaplamalar elde edilebilir. Artan karbon miktarı ile fosfatlama çok yavaş hale gelir ve sonuç olarak kristaller büyür [4].



5. KATAFOREZ KAPLAMA

5.1. Kataforez Kaplama Tarihi ve Tanımı

Elektroforez, aynı zamanda kataforez olarak da adlandırılır ve elektrik yüklü parçacıkların, bir akışkanın bir elektrik alanının etkisi altında hareketi şeklinde tanımlanabilir. Parçacıklar yerine sıvının harekete geçmesi durumunda (örneğin sabit bir diyafram aracılığıyla) bu olguya elektroozmoz denir. Elektroforez, kolloidleri (örneğin proteinleri) analiz etmek ve ayırmak veya elektron tüplerinde kullanılan elementlerde olduğu gibi kaplamaları biriktirmek için kullanılır. 1930’larda İsveçli kimyager Arne Tiselius, elektroforezin analitik bir teknik olarak kullanılmasını sağladı. Tiselius, koloidal parçacıklar içeren aynı sıvının bir miktarının üzerine bir saf (yani parçacıklar olmadan) bir sıvı tabakasının yerleştirildiği hareketli ve sınırlı bir gözlem metodunu başlattı [27].

Kataforez kaplama, 1950’lerin sonunda, Dr. George E. F. Brewer ve Ford Motor Company ekibinin, otomobillerin kaplanması için süreci geliştirmek için çalışmaya başladığı zaman, bugünkü şeklini almaya başlamıştı. İlk ticari anodik otomotiv sistemi 1963 yılında faaliyete geçti. Katodik bir EPD ürünü için ilk patent 1965’te yayınlandı ve BASF AG’ye verildi. 1970 yılında ticari olarak katodik Electrophoretic Deposition (EPD)’yi ilk tanıtan PPG Industries Inc., otomotiv endüstrisinde ise ilk katodik EPD kullanımı 1975’de gerçekleşmiştir. Bugün dünyada kullanılan EPD hacminin yaklaşık %70’i katodik EPD tipidir ve bunun sağlayan ise büyük ölçüde otomotiv endüstrisinde teknolojinin yüksek kullanımıdır. Muhtemelen şimdiye kadar geliştirilen en iyi sistemdir ve otomotiv endüstrisinde parça ömrünün uzamasına olumlu yönde etki sağlamıştır. Çeşitli EPD kompozisyonları, EPD işlemleri ve EPD ile kaplanmış malzemelerle ilgili olarak verilen binlerce patent vardır. Her ne kadar patentler çeşitli devlet patent ofisleri tarafından verilmiş olsa da, ABD Patent ve Ticari Marka Ofisi tarafından yayınlanan patentler gözden geçirilerek hemen hemen bütün önemli gelişmeler takip edilebilirler [27].

5.2. Kataforez Kaplama Prosesi Süreci

Kataforez kaplama sürecini gösteren iş akış şeması Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Kataforez kaplama prosesi iş akış şeması [4].

YÜZEY HAZIRLAMA PROSESİ						ELEKTRO KAPLAMA PROSESİ	KÜRLENME PROSESİ
YAĞ ALMA	DURULAMA	AKTİVASYON	FOSFAT KAPLAMA	DURULAMA	PASİVASYON	DEİYONİZE DURULAMA KATAFOREZ KAPLAMA ULTRAFİLTREANT DURULMA	PİŞİRME FIRINI

Çizelgede gösterildiği kataforez kaplama prosesi üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar;

- Yüzey Hazırlama Prosesi
- Elektro-Kaplama Prosesi
- Kürlenme Prosesi

5.2.1. Yüzey hazırlama prosesi

Yüzey hazırlama prosesi tüm kaplama proseslerinde olduğu gibi kataforez kaplama yapılacak malzemenin prosesinde de standart olarak uygulanan yüzey hazırlama prosesidir [4].

5.2.1.1. Yağ alma

Yağ alma işleminin görevi metalden tüm kirlilik çeşitlerini uzaklaştırmaktır. Kataforez kaplama hatlarında kullanılan alkali temizleyiciler, sıvı veya toz haldeki kimyasallardan oluşur. Sıvı kimyasallar genellikle yüzey aktif madde ayırıcı ve bileşkenlerden oluşan iki paket üründür. Oysaki toz ürünler bir paket üründür. Araç iskeletinin temizliği için kullanılan alkali yağ almalar standarttır. Bileşkenler inorganik tuzlardan, yüzey aktif maddeler de organik komponentlerden meydana gelmektedir. Bileşkenlerin en etkin görevi metal taneleri, kaynak rengi gibi pigment kirleticiler ve inorganikleri metalden uzaklaştırmaktır. Yüzey aktif maddelerin görevi ise yağ, gres yağ ve organik atıkları metalden uzaklaştırmaktır [4].

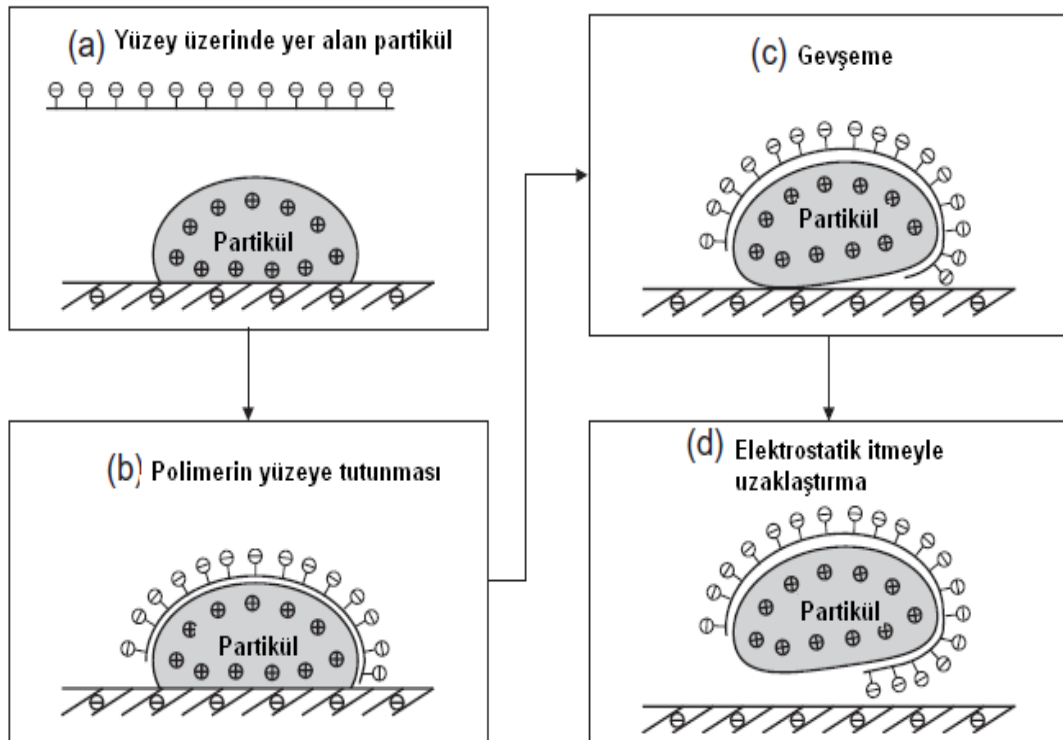
Alkali temizleyiciler içerisinde kullanılan tipik bileşkenler aşağıdaki gibidir.

- NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , → Alkaliliğin sürekliliğini sağlayıcılar
- Silikatlar → Partikül uzaklaştırma, inhibitör, buffer (tampon)
- Orthofosfat → Temizleme
- Yoğunlaştırılmış Fosfatlar → Yağ alma + Kompleks oluşumu
- Kompleks ajanları → Kompleks oluşumu

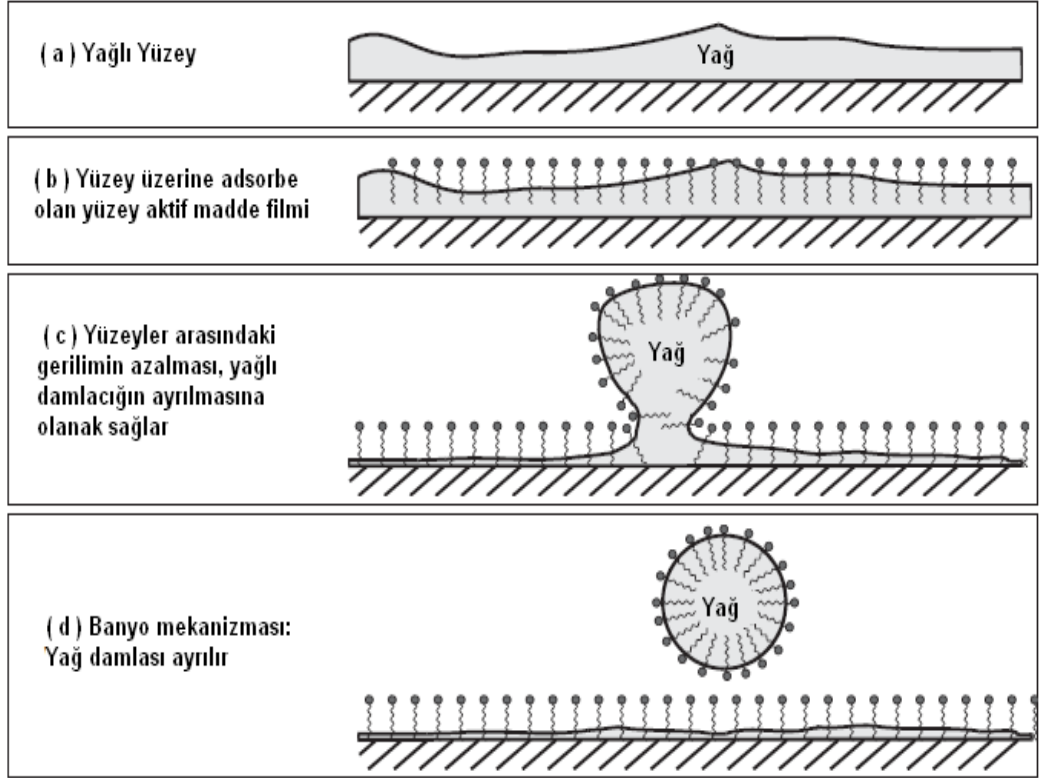
Yüzey aktif maddeler hidrofilik ve hidrofobik gruplar içerir. Bunlar;

- Hidrofilik gruplar etoksinin (EO) uzun zinciri veya propoksi (PO) molekülünün zinciridir.
- Hidrofobik gruplar özel uzun bir alkali zincirdir. Yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik, non-iyonik ve amfoter yüzey aktif maddeler olarak sınıflandırılabilir [4].

Kataforez kaplama proseslerinde yüzey aktif madde olarak çevresel uyumu en iyi olan çeşitli non-iyonik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Partikülün ve yağın yüzeyden ayrılma mekanizmaları sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilmiştir [4].



Şekil 5.1 : Partikülün yüzeyden ayrılma mekanizması [4].



Şekil 5.2 : Yağın yüzeyden ayrılma mekanizması [4].

Yağ alma çözeltileri hem spray hem de daldırma yöntemiyle uygulanabilir.

Spray uygulamanın avantajları aşağıdaki gibidir.

- Kısa uygulama zamanı sağlar.
- Basit geometriye sahip parçalar için uygundur.
- Partikülü uzaklaştırmak için mükemmeldir.
- Düşük sıcaklık uygulamaları açısından sınırlıdır. Yüzey aktif maddeler düşük sıcaklıkta köpürme eğilimindedir.
- Fırçalama operasyonları ile beraber kullanılabilir.

Daldırma uygulamaların avantajları aşağıdaki gibidir.

- Bağlantılı zor alanların mükemmel temizlenmesi sağlar (kutu kesiti, kenar bağlantısı).
- Spray uygulamalarla karşılaştırıldığında yüksek konsantrasyon ve uygulama zamanı gereksinimi vardır.
- Büyük banyo hacminden dolayı stabilitesi yüksektir.
- Yağ alma banyosunun kontrolü çoğunlukla titrasyon yöntemiyle yapılır.

Toplam ve serbest alkalite farklı titrasyon metotları ile belirlenir.

- Alüminyum ve çinko kaplı çelik yüzeyler, alkali yağ alma banyolarında aşındırılır. Borat ve silikat gibi inorganik inhibitörler, alüminyum ve çinko kaplı çelik yüzeyler üzerinden aşırı aşınmaya karşı yüzeyi korumak için kullanılır. Borat ve silikat gibi inhibitörlerin eksikliği veya bulunmaması aşırı lokal aşınmalara sebep olur ve bu da beyaz leke oluşumuna neden olur [4].

5.2.1.2. Durulama

Durulama işleminin görevi metal yüzeyinde kalan kirlilikleri ve kimyasalları gidermek ve bu kimyasalların sonraki kimyasal banyolarına aktarılması engellenmektir. Metal yüzeyinde kalan kimyasallar sonraki adımda problemlerin oluşmasına yol açabilmektedir [4].

5.2.1.3. Aktivasyon

Aktivasyon işlemi, metal yüzeyi üzerinde oluşan kristal çekirdeklerin sayısını attırır. Bunun sonucu olarak birim yüzey alanı başına düşen fosfat kristali sayısı artar. Aktivasyon, yüzeyi kısa zamanda uniform kristallerle kaplar, uygulandığı yüzeydeki fosfat kaplama ağırlığını azaltır ve fosfat prosesinin etkinliğini arttırır [4].

Aktivasyon, çinko fosfatlamadan önce yer almasından dolayı, pH'ı 7 ile 11 aralığında olan titanyum orto fosfatın sulu dispersiyonlarından oluşur. Titanyum fosfat aktivatörleri piyasada toz ve sıvı form da bulunurlar [4].

Sulu dispersion içerisindeki kolloidler, $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ kompozisyonuna sahip yuvarlak biçimli taneciklerdir. Bu tanecikler, kolloidal dispersion uygulaması boyunca metal yüzey üzerine fiziksel olarak tutunur. Aktif substrat(aktivasyon işlemi yapılmış malzeme) çinko fosfat banyosu ile temas ettiği zaman, titanyum fosfat yüzeyi üzerindeki sodyum iyonları ile fosfat çözeltisinde yer alan çinko iyonları arasında bir iyon değişimi olur. İyon değiştiren parçacıklar çinko fosfat kristalleri için çekirdekleşme ajanı görevi görür. Çünkü olay yaklaşık aynı stokiometriye sahiptir ve epitaksiyel gelişim için bir kristalografik yüzeye sunulmuştur. Fosfat kaplamanın çekirdekleşme hızı metal yüzeyine uygulanmış olan aktivasyonla belirgin olarak artar [4].

Aktivasyon banyosunun etkinliği işlem hacminden (aktivasyon banyosundan geçen malzeme miktarı) bağımsız olarak zamanla azalır. Banyo etkinliği, spesifik ürün formülasyonuna da bağlı olarak büyük miktarda değişmektedir. Titanyum fosfat

kolloidinin negatif yüklü olması, iki ve üç değerlikli katyonlarla (özellikle Ca (II) ve Mg (II) iyonları sert sular içerisinde kontrol altında tutulabilir) indirgenmesiyle açıklanabilir. Çift değerlikli iyonlarla indirgenmeyi azaltmak için çoğu aktivatör ürün, sözü edilen katyonlar ile kompleks oluşturan derişik polifosfatları içerir. Aktivasyon banyolarının saf su ile kurulması ve kayıplarında aynı kalitede su ile tamamlanması özellikle tavsiye edilmektedir. Aktivasyon banyosu, aktivatör ürüne, banyo içerisinde kirlenmenin düzeyine, istenilen kristal boyutu ve kaplama ağırlığına bağılı olarak belirli sürelerde banyonun ¼ oranında atılıp kimyasal ilavesi yapılmalı veya tüm banyo atılıp yeniden kurulmalıdır [4].

Sıvı aktivatör ürünler tank içerisine direk olarak beslenirler. Bu ürünler yüksek viskoziteli olduğundan dolayı dozajlama işlemi için özel pompalara ihtiyaç vardır. Toz ürünler ön karıştırma tanklarında %0,5-1'lik olarak hazırlanır ve ürün çalışan banyo içerisine dozajlanır. Titanyum fosfat dispersiyonunun çökmesini önlemek için aktivasyon banyosunun sürekli karıştırılması tavsiye edilir. Aktivasyon banyolarında karıştırma işlemleri iki şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlar;

- Hava karıştırmalı
- Pompa yardımı ile karıştırma

Karıştırma işleminde karıştırma hızı önem taşımaktadır. Bu hareket doğrudan fosfat kristal yapısını etkilediğı için pompa ile karıştırmada, banyo saatte maksimum 5 tur olarak dönmelidir. Hava karıştırmada ise hava basıncı 3-5 bar arasında olmalıdır [4].

5.2.1.4. Fosfatlama

Çinko fosfatlama, özellikle kataforez boya sistemlerinin kullanımıyla, metal bitirme sanayisinde tercih edilen boya öncesi yüzey işlem oldu. Sebebi, daha talepkar şartlar altında, demir fosfatlamaya göre, daha iyi korozyon direnci ve boya yapışmayı sağladığı içindir. İş parçası olarak geniş çeşitlilikte malzemeler işlem görebilir. Örneğin; galvanize, alüminyum ve DKP malzemelere uygulanabilir. Temel olarak bir çinko fosfat banyosu aşağıdaki bileşenleri içerir [32].

- Çinko, nikel, mangan, kobalt gibi asit içinde çözülmüş bulunan çeşitli metal iyonları
- Fosforik asit
- Sodyum nitrat, nitrik asit gibi oksidanlar (Hızlandırıcılar)

Nikel, kobalt, mangan gibi diğer metal iyonları, tüm yüzey boyunca kaplamanın bir parçası olurlar. Bu metal iyonları, çinko (Zn^{+2}) iyonunun birisinin yerini alarak $Zn_2Me(PO_4)_2$ oluşturur. Burada Me, bu metal iyonlarını ifade etmektedir. Çinko fosfatlamada banyo kontrol parametreleri demir fosfatlamaya kıyasla daha sık izlenmelidir. Bunun sebebi çözelti içerisindeki çözülebilir metal fosfatların, kaplamanın bir parçası olmasıdır. Çinko fosfat banyosu için yapılan kontroller, serbest asit, toplam asit ve hızlandırıcı ölçümünü içerir [32].

Bu kontroller oldukça basit ve doğru olmasına rağmen, fosfat kaplamalar bu şekilde tamamen karakterize edilemezler. Görünüm, kaplama ağırlığı, gözeneklilik (porozite) ve kristal büyüklüğü gibi özellikler, sistem performansını tanımlamayı birleştirir. Bu faktörlerin başlı başına ölçümleri, kaplamanın etkinliği ile ilgili yeterli bilgi sağlamaz [32].

Bölüm 4’de fosfat kaplama ile ilgili detaylı bilgiler verilmişti.

5.2.1.5. Durulama

Durulamanın görevi fosfatlama banyosundan metal yüzeyindeki kalan kimyasalların ve çamurların takip eden adımlara bu kimyasalların bulaşmasını engellemektir. Aksi durumda pasivasyon banyosunun etkinliğini azaltır [4].

5.2.1.6. Pasivasyon

Fosfat kaplanmış metal ve kaplamalı metal sacın korozyon dayanımını arttırmak için pasivasyon işlemi yapılır. Pasivasyon banyosu; krom (IV), krom (III) veya kromsuz çözeltilerinden oluşur. Krom (VI) çözeltilerinin toksit tehlikesinden dolayı, bugünlerde krom (VI) pasivasyonlarının yerini, zirkonyum temelli pasivasyonlar almıştır [31,33].

Zirkonyum temelli çözeltiler ile yapılan pasivasyon işlemi tam olarak anlaşılmadı. Pasivasyon prosesinde, pasivasyon ajanlarının, asit çözeltileri ile beraber fosfat yüzeyi üzerindeki ikincil fosfat kristallerini aşındırdığı ve çözünmez komponentlerin çökmesine bağlı olarak fosfat yüzeyi üzerindeki gözenek boyutlarını azalttığı ve bu şekilde korozyon ürünlerinin ilerlemesini engellediği kabul edilmektedir [31,33].

Japon ve Kore otomotiv üreticileri pasivasyon işlemini kullanmamaktadır. Onun yerine üç kademedен daha fazla ard arda saf su ile yıkama işlemi yapmaktadırlar. Son

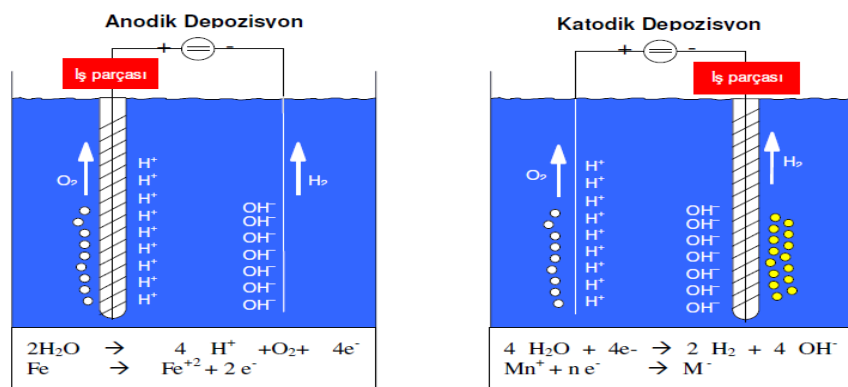
yıllarda Avrupa üreticileri de bu üretim felsefesini benimsemeye başladı ve pasivasyon adımını ortadan kaldırdı [31].

5.2.1.7. Deiyonize durulama

Kataforez kaplama öncesi deiyonize suyla durulama yapılmasının sebebi, kataforez kaplama banyosuna iyon (Ca, Mg, vb.) taşınımını engellemektir. Bu iyonlar fosfat kristalli yüzeylerde kaldıklarında kataforez kaplama sonrasında yapışma performansını doğrudan etkilemektedir. Kaplama hatlarında kullanılan deiyonize suyun iletkenliğinin 20 °C de 15–50 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ olması istenilir. Deiyonize durulama banyosunun iletkenliğinin düşük olmasının en önemli sebebi ise fosfat banyosu ve sonrası durulamalardan taşınan Ca, Mg, gibi iyonları banyo içinde tutarak kataforez banyosuna geçmesini engelleyerek, kataforez kaplama sonrasında oluşabilecek olası tuz reaksiyonlarını engellemesi suretiyle boyanın yapışma kaybını önlemektir [4].

5.2.2. Elektro-kaplama prosesi

Bu kaplama yönteminin iki farklı uygulaması vardır. Boyanacak malzemenin devreye anot olarak bağlanması durumunda, oluşan sürece "anoforet", elde edilen kaplamaya "anoforetik elektro kaplama" veya "anodik elektro kaplama" (AED) adı verilir(Şekil 5.3). Boyanacak malzeme elektrik devresinin katodu haline getirilirse, oluşan sürece "kataforez", elde edilen kaplamaya ise "kataforetik elektro kaplama" veya "katodik elektro kaplama" (CED) denir [32].

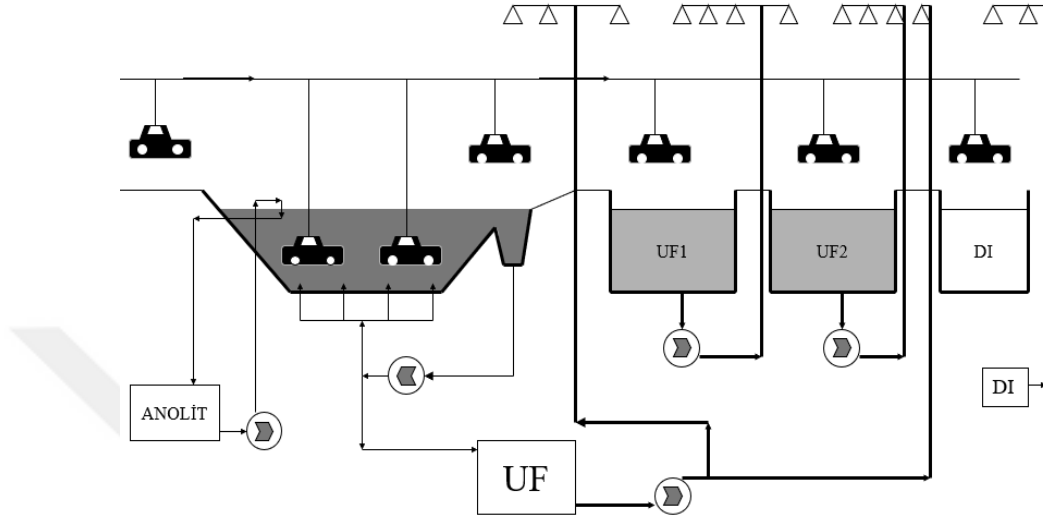


Şekil 5.3 : Elektro Kaplama Uygulamaları [32].

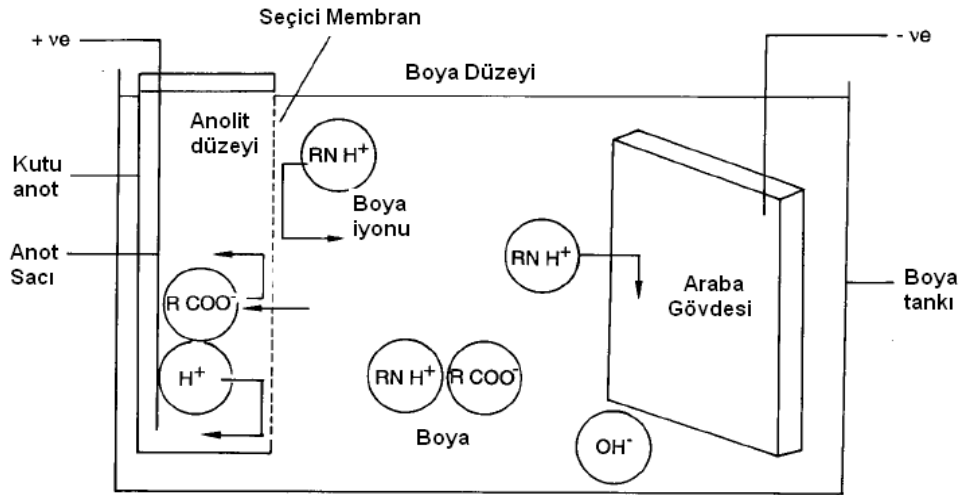
- Anodik ED: Kaplanacak parça anot'tur. Reçine ise katyon verir.
- Katodik ED: Kaplanacak parça katot'tur. Reçine anyon verir [32].

5.2.2.1. Kataforez kaplama banyosu ve kaplama mekanizması

Kataforez kaplama prosesi aşağıdaki Şekil 5.4’de şematik olarak gösterilmiştir. Bu proseste gerçekleşen kataforez kaplama reaksiyonları ise Şekil 5.5’de gösterildiği gibidir [33].



Şekil 5.4 : Kataforez kaplama prosesi [33].



Şekil 5.5 : Kataforez kaplama banyosunda gerçekleşen reaksiyonlar [33].

Kataforez banyosundaki anot ve katot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar 5.1 ile 5.5 arasında verilmiştir [33].

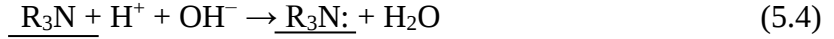
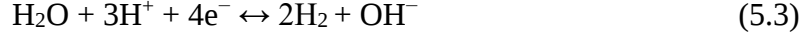
- Film oluşturunun çözülmesi,



- Elektroliz,

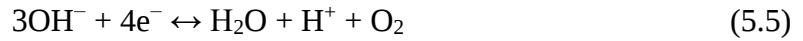


- Katottaki Dönüşüm,

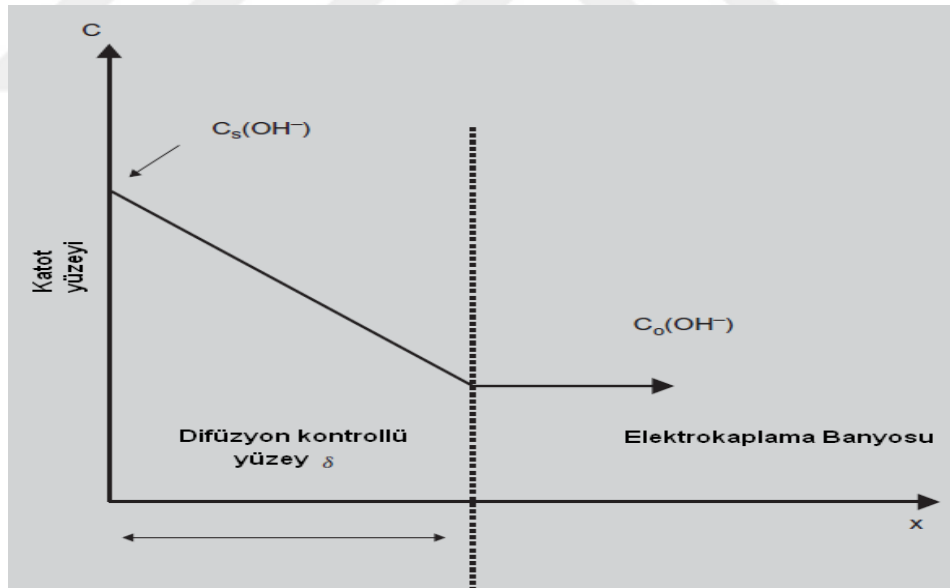


Çözülür polimer Yüzey üzerinde pıhtılaşma

- Anottaki Oksidasyon (Dönüşüm),



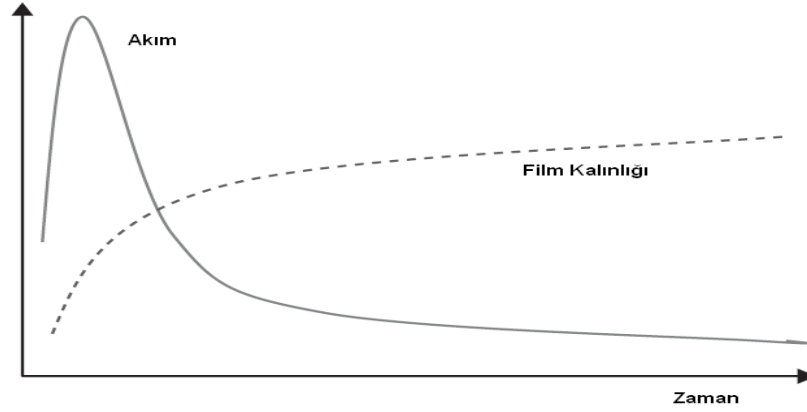
Elektro kaplama prosesleri için en önemli faktör difüzyon kontrol yüzeyindeki pH'ın değişimidir. Difüzyon kontrol yüzeyindeki pH'ın değişimi Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Anot ve katottaki elektro kaplama prosesleri için temel reaksiyonlar Beck'in incelemeleriyle tespit edilmiştir. Elektrottaki C_H^+ , C_OH^- konsantrasyonu veya pH, Faraday ve Fick kanunlarına dayanarak hesaplanabilir [33].



Şekil 5.6 : Kaplama süresince elektrottaki OH^- konsantrasyon değişimi [33].

Standartlaştırılmış kataforez kaplama tankına uygulanacak voltaj, elektrot alanı, elektrot mesafesi, akım yoğunluğu ile belirlenebilir. Belirli düzeyden sonra akım azalır. Akım artışı iyon konsantrasyonunun kritik düzeyi oluşturmasına, azalma filmin öz direncine bağlı olarak değişir. Şekil 5.7'de kataforez kaplamanın akım-zaman grafiği verilmiştir [33].

Uygulanan voltaj süresince kataforez kaplama banyosundaki boyanın dispersiyon parçacıkları, geciktirici sürtünme ve elektriksel çekim kuvvetleriyle etkileşerek, yaklaşık 10^{-4} ve $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sabit hızda, difüzyon kontrol yüzeyindeki elektriksel alanda, yüklerine göre göç eder. Bir dakika içerisinde 20 μm film kalınlığına ulaşılabilir [33].



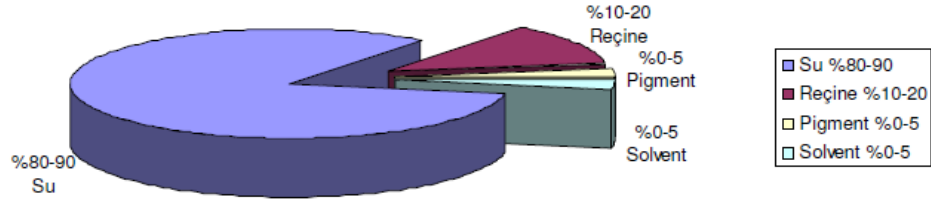
Şekil 5.7 : Kataforez kaplama denemelerinde akım – zaman eğrileri [33].

Kataforez kaplama tanklarında;

- katı miktarı,
- kül miktarı,
- solvent miktarı,
- sıcaklık,
- pH

kontrolleri yapılırken tank dizayn edilirken banyo içerisindeki sirkülasyon hızı da dikkate alınmalıdır [33].

Kataforez banyosu içerisinde, kataforez boyasını oluşturan kimyasal bileşenlerinin yüzdeleri Şekil 5.8’de gösterilmiştir.



Şekil 5.8 : Kataforez banyosu içerisindeki kimyasallar [32].

Reçine, nihai boya filminin bel kemiği olup, boyadan beklenen korozyon dayanımı ve UV dayanıklılığı gibi özellikleri sağlar. Bu kimyasalların her biri, üründen beklenen özellikleri sağlamak için (beklenen kalite, maliyet, çevre etkileri) boya üreticileri tarafından çeşitli düzenlemeler oluşturularak, belirli derecelerde katkıda bulunur. Bunlar genellikle akrilik, epoksi ya da her ikisini birden içerir. Epoksi polimerler, korozyon ve kimyasal dayanımı yüksek, akrilik polimerleri ise UV dayanıklılığı ve renk kontrolü özellikleriyle tanınırlar. Bunların kombinasyonu da belirtilen özelliklerin birleşimini sunar. Bileşim olarak diğer boya benzeri maddelerde çok farklı olmamakla birlikte ED hatlarında kullanılan ürünlerin reçinesi diğerlerinden çok farklıdır. Bu reçineler iyonlaşabilen reçinelerdir [32].

Pigment pastalar, özel reçineler, renk veren pigmentler, dolgular ve su-solvent karışımında hazırlanırlar. Renk pigmentleri boya filmine renk, parlaklık ve korozyon dayanımı sağlarlar. Dolgular boyanın doldurma gücünü artırır ve içlerinde bulunan çeşitli bileşikler sayesinde kaplama reaksiyonunu hızlandırırlar. Dolguların diğer bir önemli özelliği de kataforez sistemi elemanlarına (borular, vanalar, vb.) pasivasyon özelliği vererek korozyona karşı korurlar. Hem organik, hem de inorganik tip pigmentler kataforez boyada kullanılabilir. Başlıca kullanılan pigmentler TiO_2 ve karbon siyahıdır. Dolgular ise çeşitli silikat bileşikleri ve çeşitli inorganik malzemelerdir. Silikat bileşikleri yüzeye düzgün bir görünüş verirler [32].

Kataforez sisteminde solvent olarak, saf su, bütül glikol ve fenoksipropanol bulunur. Banyoya bütül glikol pigment pastadan, fenoksi ise reçineden gelir. Bunun dışında

buharlaşma ve reaksiyonlar sonucunda eksilen solvent ve su besleme yolu ile banyoya ilave edilir [32].

Kataforez banyo içinde miktar olarak oldukça düşük miktarda bulunan solventlerin çok önemli görevleri vardır. Butil glikol boyanın iyi nüfuz etmesini ve yüksek film vermesini sağlar. Aynı zamanda pigment pasta ile reçinenin sulu ortamda karışmasına yardımcı olur. Fenoksi ise bünyesinde özel bir reçine, su ve butil glikol bulunduran özel bir solvent/katkı maddesidir. Su içinde çözünürlüğü butil glikol kadar kuvvetli değildir. Fenoksi film yapısının içine girerek reaksiyon verir ve pürüzsüz film görünümü sağlayarak yüzey yayılmasını sağlar. Fenoksi katkılı boya film görünümü Şekil 5.9’da verilmiştir [32].



Şekil 5.9 : Fenoksikatkılı boya filmi görünümü [32].

Suda çözünürlüğü az olduğu için fenoksi banyoya temiz UF tankından veya reçine/emülsiyon pompasından çok yavaş bir şekilde pompalanarak verilir [32].

Deiyonize su elektro kaplama banyosunun büyük bileşeni olup, banyonun %80-90’ını kapsar. Deiyonize su, reçine, pigment ve solventler için taşıyıcı görevi yapar.

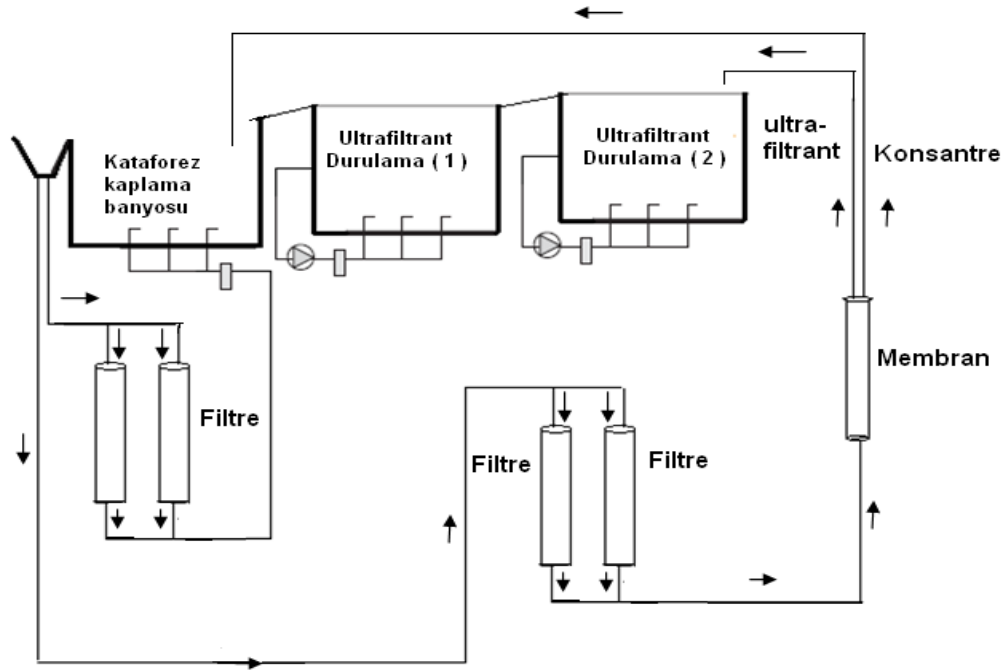
Sıcaklık, kaplama kalınlığını etkilerken; pH, kataforez kaplama tankı içerisindeki asit miktarının ölçümüdür ve pH metre ile ölçülmektedir [33].

Kataforez kaplama tankındaki boya akışının hızı, 0,3 m/s den daha fazla bir hızda, sabit akışı sürdürecektir şekilde olmalıdır. Fakat kaplama malzemeleri hem paslanmaz çelik veya PVC borular da hem de tank içerisinde 3,0 m/s den daha az hızda akmalıdır. Bu akışın temel sayısı toplam tank hacmini her saatte maksimum 5 defa hareket ettirecek şekilde olmalıdır [33].

Akış hızının iki etkisi vardır. Birincisi boyanın pıhtılaşmasını engellemek, ikincisi kaplanacak malzeme yüzeyinde kataforez kaplama prosesi için yeterli ısı transferini sağlamaktır. Yüksek akış hızı kataforez kaplama prosesini etkiler. Örneğin yüksek akış hızında kataforez kaplama kalınlığında azalma olur [33].

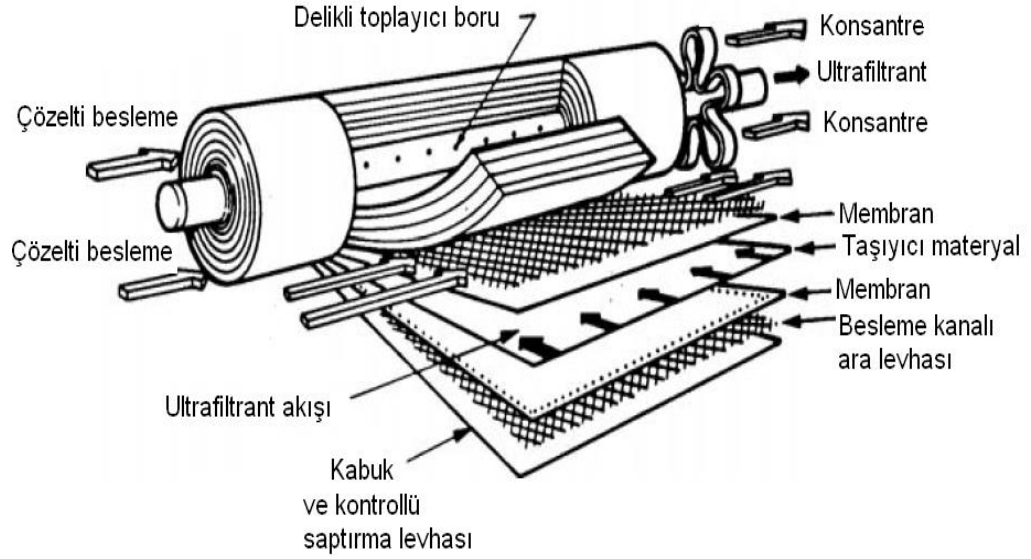
5.2.2.2. Ultrafiltrasyon banyoları

Ultrafiltrasyon yaygın olarak kullanılan bir ayırma prosesidir. Membranlar 30 ila 300 nanometre arası tanecik boyutuna sahiptir. Katodik elektro kaplamalarda; su, sıvı hal içerisindeki organik solventler, elektrolitler ve resinlerin düşük moleküler kısmı gibi maddeler membrandan geçer ve boyadan ayrılır. Bunlara ultrafiltrant veya permeate denir. Membran teknolojisi sayesinde boya ve ultrafiltrant birbirinden ayrılmaktadır. Ultrafiltrasyon sisteminin çalışma prensibi Şekil 5.10'da verilmiştir [4].

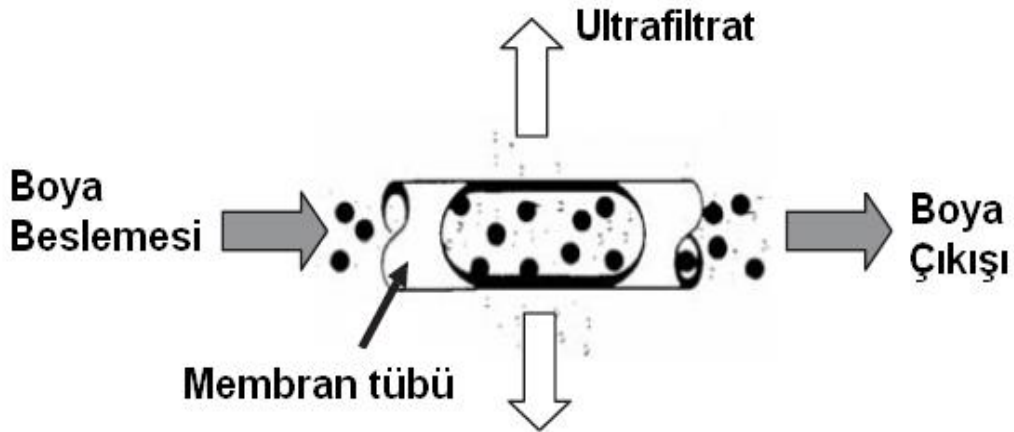


Şekil 5.10 : Ultrafiltrasyon çalışma sistemi [4].

Kataforez kaplama tesisi çalışırken ultrafiltrat durulama banyosundaki katı miktarı sürekli artar. Çünkü parça üzerine elektostatik kuvvetlerle tutulmamış boya, ultrafiltrat durulama (1 ve 2) banyolarına taşınmaktadır. Boya kullanımının neredeyse %100 olması için, ultrafiltrat durulama (1) banyosundaki katı miktarının %1–2 arasında, ultrafiltrat durulama (2) banyosundaki yüzde katı miktarının %0,5–1,0 arasında tutulması gerekir. Ultrafiltrat durulamalardaki katı miktarının bu değerlerde tutmak için elektro kaplama prosesinin Şekil 5.11 ve Şekil 5.12 deki gibi olması gerekmektedir. Çünkü bu sistem sayesinde kataforez banyosundaki % katı miktarını sürekli arttırabilir, ultrafiltrat banyosu içerisindeki % katı miktarını sürekli azaltabilirsiniz [4].



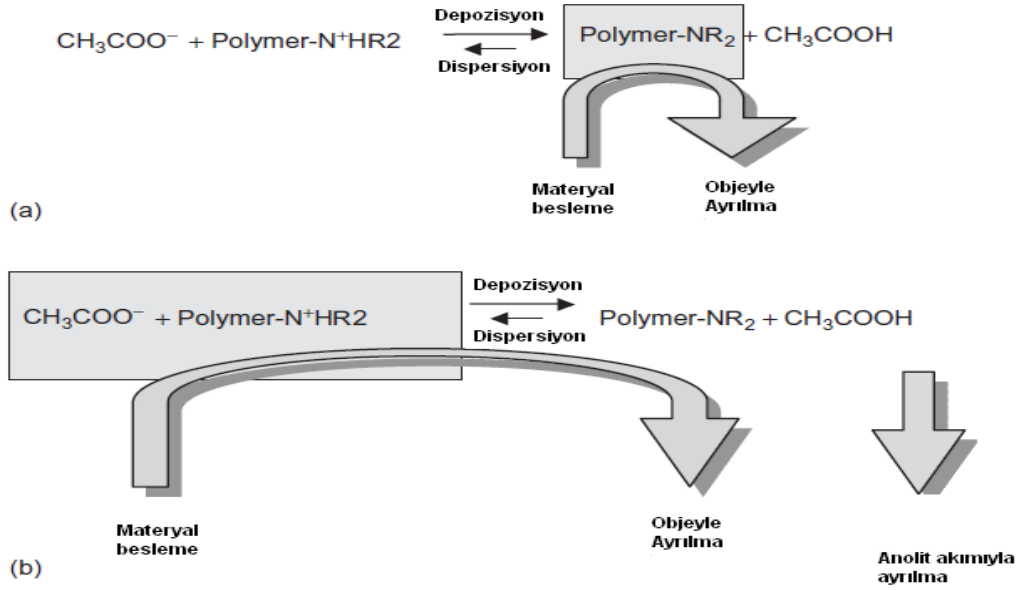
Şekil 5.11 : Kataforez kaplamanın ultrafiltrasyon biriminde kullanılan özel sarınımlı membranlarının konfigürasyonu [4].



Şekil 5.12 : Boru şeklindeki membranla ultrafiltratın ayrılma prosesi [4].

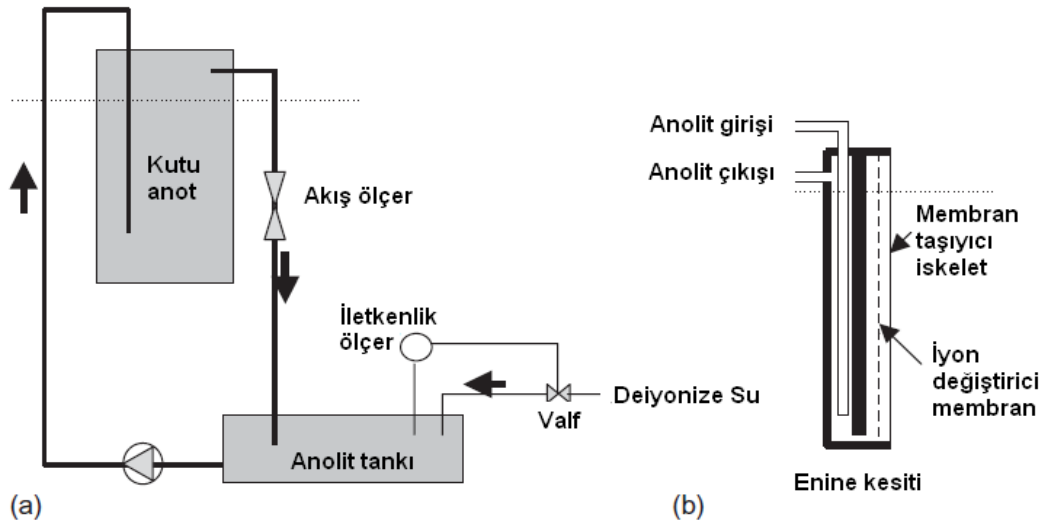
5.2.2.3 Anot sistemi

Kataforez kaplama banyosundaki fazla asidi uzaklaştırmak için anot hücreleri kullanılır. Standart anot hücreleri, plastik kutu, bu kutu içerisine yerleştirilmiş paslanmaz çelik ve plastik kutuyu örten anyon değiştirici membrandan meydana gelir. Bu membran kaplama prosesi boyunca hücreye asidin geçişine izin verir. Hücreye giren asit bir daha tanka geri dönemez. Anyon değiştirici membranlar katyonik yüklere sahiptir ve katyonları geçirmez. Bu olaylar Şekil 5.13’de şematik olarak gösterilmiştir [4].



Şekil 5.13 : Katarforez kaplamanın yenilenme proseslerindeki iki çeşidinin asit baz dengesi a) Alt nötralizasyon b) Tam nötralizasyon [4].

Anot hücresinde kullanılan sac, DIN terimlerine göre 1-4404,1-4429 veya 1-4439 gibi klor iyonuna dayanıklı yüksek derece paslanmaz çelik alaşım olmalıdır. Ömrü anot alanı boyunca geçen akıma bağlıdır (Şekil 5.14) [4].



Şekil 5.14 : (a) Anolit Devresi (b) Kutu Anot [4].

Anolit sıvısının iletkenliğinin 700 ve 1400 $\mu S/cm$ arasında olacak şekilde ayarlanması gerekir. İletkenlik değeri üst limite ulaştığı zaman valf açılır ve deiyonize su anolit devresi içerisine girer. Anolit akış hızı, çalışan sistemin problem çıkarmadan devam etmesi için min 4 L/ dk olmalıdır. Akış görsel kontrol ve akış metrelerle kontrol edilmelidir. Anotta sızıntı olduğu takdirde hemen önlenmelidir. Aksi takdirde

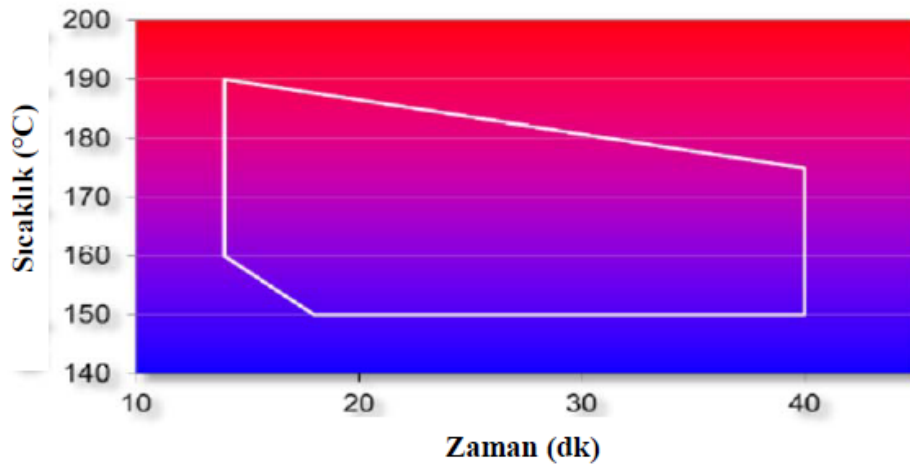
membranın iç kısmı kaplanır ve asit akışını önler. Sistem için aside dayanıklı çeliklerden yapılmış sirkülasyon pompaları tercih edilmelidir. Toplam sistem topraklanmalıdır [4].

5.2.3. Kürlenme prosesi

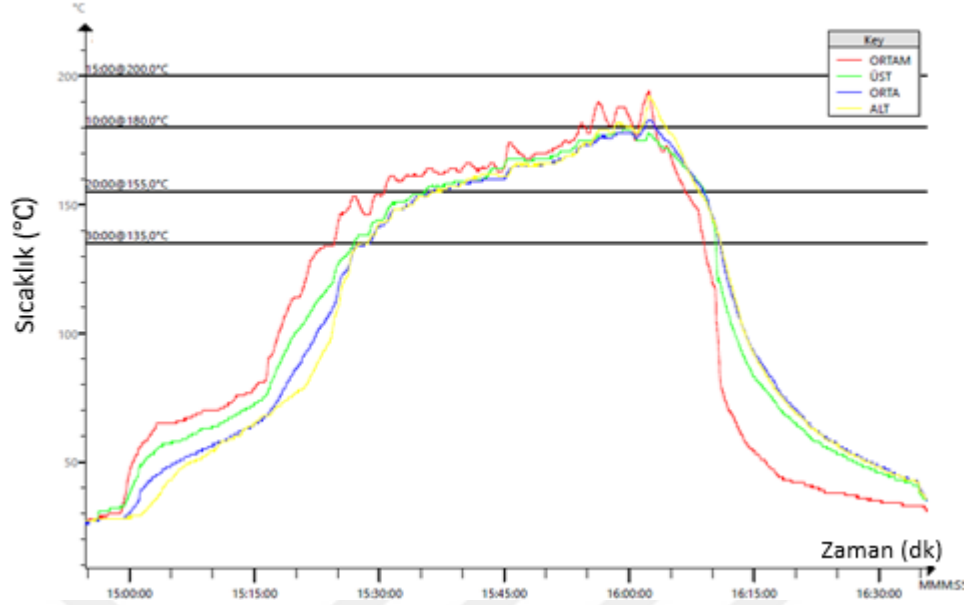
Kataforez kaplanmış malzemelerin pişirme fırınına girişi son yıkama adımından sonra neredeyse direk olaraktır. Konveksiyonel fırınlar, IR (Infra-Red) fırınlarla karşılaştırıldığında çok iyi bir enerji verimliliğine sahip değildir. Fakat konveksiyonel fırınlar, pişirme prosesleri için zorunludur [34].

Modern fırınlara ‘A’ sınıfı fırınlar denilir. Bu fırınların giriş bölgesinde malzemeler belirli bir seviyeye kadar yükselir, fırın boyunca sabit ilerler ve fırın çıkış bölgesinde malzemeler başlangıç yüksekliğine geri döner, ‘A’ sınıfı fırınlar bu şekilde tasarlanmıştır. Bu şeklin avantajı, sıcak hava sürekli fırının üst kısmında hareket ettiği için, enerji kaybında dikkate değer derecede azalma olur, bu sayede sıcak hava fırından kolaylıkla kaçamaz [34].

Malzemeleri askıdaki konumuna bağlı olarak sıcaklık zaman eğrileri farklılıklar gösterir. Teorik olarak kataforez boyanın kürlenme diagramı (Şekil 5.15) ile pratikte gerçekleşen parçaların kürlenme diagramı (Şekil 5.16) farklılıklar göstermektedir. Bundan dolayı da pratikteki termograf sonuçlarının, teorikte gösterilen kürlenme penceresi içinde olacak şekilde fırın hızı ve sıcaklık değerleri ayarlanmalıdır. Belirlenmiş film performansını garanti altına almak için bu verilerin düzenli olarak kontrol edilmesi gerekir. Tüm noktalarda minimum metal sıcaklığına ulaşılabilmelidir. (150 °C’nin üzerinde minimum 15 dakika) [34].



Şekil 5.15 : Kataforez kaplamanın ideal teorik kürlenme diagramı [34].



Şekil 5.16 : Gerçekte ölçümü alınmış fırın sıcaklık-zaman diagramı [34].

Çoğu elektro kaplama malzemesi için ağırlık kaybının, elektro kaplamanın çeşidine bağlı olarak %8 ile %18 arasında olduğu göz önünde bulundurulursa, fırın havası içerisindeki organik emülsiyon konsantrasyonunun her metre küp için birkaç gram olduğu görülebilir. Bu dünyanın birçok yerinde belirlenmiş limit değerinin üzerindedir. O nedenle atık hava önceden ısıtılmış taze hava ile yer değiştirmelidir ve VOC emülsiyon tüzüğü uygun yakma birimine gönderilmelidir [34].

Isı üretimi için genellikle gaz veya petrol yakıtlı kazanlar kullanılır. Sıcaklık, ısı değiştiriciler ile aktarılır. Eğer doğal gaz kullanılıyor ise ısı değiştirici ile dağıtılabilir veya sıcak yakıt gazları direk fırının içerisine verilebilir. Bazı durumlarda fırın içerisine direk verilen yakıt gazları primer yüzeylerde adezyon yetersizliği gibi film performansında eksikliklere neden olabilir [34].

6. ÇİNKO LAMELLİ KAPLAMA

Çinko-lamelli kaplamanın tarihi, tanımı, kullanım alanları, içeriği ve uygulama şekilleri gibi bilgiler bu bölüm altında verilmiştir.

6.1. Çinko-Lamelli Kaplama Tarihi ve Tanımı

Çinko kaplama uzun yıllardan beri metallerde oluşması muhtemel korozyonu önlemek için kullanılmaktadır. İlk olarak çelik tellerin korozyon dayanımını artırmak amacıyla çinkonun yanında içeriğine alüminyum da eklenerek çinko lamelli kaplamanın temelleri atılmıştır [35].

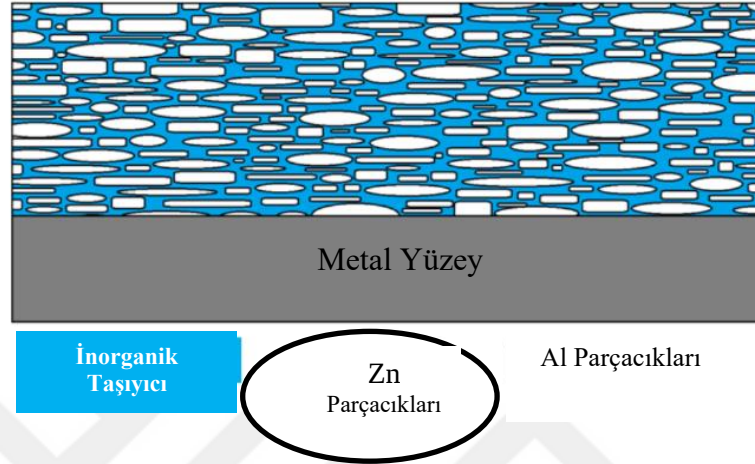
Otomotiv sanayiinde ise ilk olarak 1970'lerde, Amerika Birleşik Devletleri'nde yeni bir kaplama sistemi olarak çinko lamelli kaplama geliştirilmiştir. Tipik olarak 8-12 µm kalınlığındaki ince bir kaplama kalınlığı sayesinde, bu sistem korozyona karşı çinko kaplamadan daha yüksek düzeyde bir koruma sağladığı görülmüştür [36].

1980'lerde ve 1990'larda, bu kaplama sistemi yaygın olarak otomotiv endüstrisi içinde yüksek seviyede korozyon direnci sunan kaplama sistemlerine çözüm olarak kullanıma başlanmıştır. Çinko lamelli kaplamalar, işlemde herhangi bir hidrojen oluşturmadiğından, elektro kaplama işlemine bir alternatif olarak kritik uygulamalar için kullanılmıştır [36].

Kaplama sisteminin, çelik yapıların ömrünü ve çalışma kapasitesini uzatabilecek etkin korozyon önleyicilerden önlemlerden biri olduğu daha önceki bölümlerde de belirtmiştir. Organik kaplama veya metalik kaplama gibi birkaç farklı kaplama sistemi vardır ve bunlar arasında organik kaplamanın, örneğin çinko lamelli kaplamanın, kaplanmış parça üzerinde meydana gelen çizikler ve darbeler gibi yerel hasara karşı kendi kendini iyileştirme özellikleri nedeniyle, korozyonun önlenmesinde çok etkili olduğu bilinmektedir [37].

Günümüzde özellikle otomotiv sektöründe darbeye, sürtünmeye, kimyasal etkiye, korozyona maruz kalan malzeme tiplerinden cıvata, somun, bağlantı braketleri, kapı

menteşeleri, denge milleri, fren diskleri, debriyaj balata sistemleri vb. gibi birçok otomotiv parçalarında yaygın olarak kullanılan kaplama yöntemidir. Çinko lamelli kaplamalar, korozyona karşı iyi koruma sağlayan ve elektrolitik olarak uygulanmayan kaplamalardır. Bu kaplamalar, inorganik yapı ile birbirine bağlanan, içeriğinde çinko ve alüminyum yığınlarının karışımından oluşan kaplama türleridir [38]. Çinko Lamelli kaplama içeriği ve katmanları Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Çinko Lamelli Kaplama içeriği ve katmanları [39].

Otomotiv ve elektrik endüstrisi dışındaki uygulamalar için bu kaplamalar hala geçerlidir [39,40].

- Çözücü bazlı kromsuz çinko lamelli kaplamalar

Sıvı halde temin edilen kimyasal hammaddelerin, tiner gibi özel çözücüler yardımıyla istenilen viskozite değerlerinde hazırlanarak kullanıma hazır hale getirilen kaplama boyalarına çözücü bazlı inorganik çinko lamelli kaplama denir [41].

- Su bazlı kromsuz çinko lamelli kaplamalar

Sıvı halde temin edilen kimyasal hammaddelerin, çözücüsü olan deiyonize su yardımıyla istenilen viskozite değerlerinde hazırlanarak kullanıma hazır hale getirilen kaplama boyalarına su bazlı çinko lamelli kaplama denir [41].

Günümüzde bu kaplamalar, otomotiv endüstrisindeki bağlantı elemanları ve diğer parçalar için tercih edilen kaplamalardır, çünkü çeşitli avantajlar sunarlar. Bu avantajlar;

- Görünüm uygunluğu
- Yüksek korozyon direnci
- Yüksek sıcaklık direnci

- Kimyasal direnci
- Çevreci olması
- Sürtünme karakteristiklerine uygun olması
- Hidrojen gaz çıkışı olmaması
- Düşük elektrik iletkenliği olarak sıralanabilir.

Bunlara ilave olarak kaplama kalınlığı genellikle 5 μm ile 15 μm arasındadır, özel gereksinimlerin olduğu durumlarda daha kalın katmanlar da mümkündür. Metrik dişli parçaları kaplarken, ISO 965'te tanımlanan toleranslara uymak gerekir, böylece sürtünme katsayısı buna göre ayarlanabilir [41].

Çinko lamelli kaplamalar sonucunda istenilen korozyon performansı, sürtünme katsayısı, kimyasal direnci ve renk türüne göre üst kaplama işlemleri uygulanmaktadır. Üst kat kaplama süreçleri de su ve solvent bazlı olarak iki ayrı türde hazırlanmaktadır [41].

Üst kat kaplamalar, organik açıdan yüksek oranda kenetlenme yapısına sahip, mikro tabaka oluşturuvcu bir son kat kaplamadır ve çinko lamelli kaplamalara son kat olarak kullanılmaktadır. Uygun kaplama ve fırınlama işleminden sonra adezyona dirençli (yapışma mukavemeti yüksek), kimyasal dayanım sağlayan, ince, pürüzsüz ve 24-36 g/m² arasında kaplama ağırlıklarına sahip bir tabaka meydana gelir [42].

Üst kat kaplamaların tek başına katodik koruma özellikleri yoktur, bundan dolayı üst kaplama sürecinden önce metal parçalar ön kaplama işlemine tabi tutulmalıdır. Kaplama zarar gördüğünde metalde korozyon görülebilir. Çinko lamelli kaplamalarda olduğu gibi galvanik çinko kaplamalar üzerine de tatbik edilen üst kat kaplamalar mükemmel bir koruma sağlar [42].

Çinko lamelli kaplamalar için aşağıdaki özellikler istendiği edildiği takdirde, son kat kaplama olarak kullanabilmektedirler.

- Asidik ve alkali ortamlardaki kimyasallara karşı yüksek dayanıklılık,
- Renklendirme,
- Kontak paslanmayı önlemek,
- Sürtünme katsayısını azaltmak, çoğaltmak ve eşit düzeyde tutmak [42].

6.2. Çinko Lamelli Kaplama İş Akışı

İdeal bir çinko lamelli kaplama sürecinin iş akışı aşağıdaki gibi Çizelge 6.1’de verilmiştir [43].

Çizelge 6.1 : Çinko lamelli kaplama iş akış şeması [43].

YÜZEY HAZIRLAMA PROSESİ				ÇİNKO LAMELLİ KAPLAMA ve KÜRLENME PROSESİ				
YAĞ ALMA	DURULAMA	KURUTMA	KUMLAMA	ÇİNKO LAMELLİ KAPLAMA	ÖN KURUTMA	KÜRLENME	SOĞUTMA	ÜST KAT KAPLAMA

6.2.1. Yüzey hazırlama süreci

Çinko lamelli kaplamalarda yüzey hazırlama süreci dört farklı adımdan oluşmaktadır [43];

- Yağ alma
- Durulama
- Kurutma
- Kumlama

Yağ alma işlemi metal parçalar üzerindeki yağ ve kir tabakasının parçadan ayrılma işlemi için uygulanmaktadır. Yağ alma banyolarında alkali temizleme kimyasalları kullanılırken bu kimyasallar fosfat ve silikat içeriklidir. Yağ alma kimyasalı parça yüzeyindeki istenmeyen maddeleri emülsiyon ya da çözünme yoluyla uzaklaştırmak için uygulanır [43].

Durulama işleminde metal parçaların yüzeyinde kalan alkali kimyasalı ve diğer istenmeyen maddeler uzaklaştırılır. Alkali banyosundan gelecek bir kimyasal çinko lamelli kaplama banyolarında kolay bir şekilde bozulmaya yol açacağından durulama işleminde parçalar kimyasaldan iyice arındırılmalıdır [43].

Durulama işlemi sonrasında tüm parçaların kumlama ve ardından lamelli kaplama işlemine başlamadan kurutulması metal yüzeyi üstünde herhangi bir sıvı ve alkali kalıntısının olmaması büyük önem taşımaktadır. Kaplama banyosuna giren parçanın yüzeyindeki bir sıvı hazırlanan boyanın derişimini değiştirerek boyanın bozulmasına yol açabilir. Kurutmadan sonra parçalar kasalar ile kumlama sürecine alınır [43].

Mekanik bir temizleme yöntemi olan kumlama işlemi metal yüzeyde kalabilecek tüm kimyasalların, metal çapaklarının ve daha öncesinde oluşabilecek pasların sökülerek, metal parçaların çinko lamelli kaplamaya uygun bir hale getirmesi için kullanılmaktadır. Bu işlemle birlikte farklı ve kompleks geometrilerdeki tüm parçaların temizliği mümkündür. Kumlama işlemi sırasında ıslak kalan bir parça kumlamada kullanılan parçacıkların metal yüzey üzerinde birikmesine sebep olur [43].

6.2.2. Çinko lamelli kaplama süreci

Kaplama süreci kaplama uygulamasıyla başlayıp, sırasıyla ön kurutma, kürlenme ve soğutmayla devam eden bir işlemler zinciridir.

Çinko lamelli kaplamaların kimyasalları sıvı halde temin edilir ve uygulamadan önce istenen koşullara göre çözücü veya su bazlı olarak hazırlanmaları gerekmektedir. Uygulamadan önce viskozite, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi parametreler önemli bir rol oynamaktadır. Çinko lamelli kaplama üç farklı uygulama tekniği kullanılarak uygulanabilmektedir. [43] Bunlar;

- **Püskürtme ile Uygulama**

Hazırlanmış kaplama kimyasalı, bir püskürtme tabancası kullanılarak parçaların yüzeyine uygulanır. Bu, manuel olarak veya tam otomatik bir püskürtme tesisinde yapılabilir. Bu işlem, askı kaplama işlemine getirilen daha büyük veya ağır parçalar için kullanılmaktadır. Parçalar spreyci uygulama sonrasında tekil olarak fırına girmekte ve kürlenme işlemi gerçekleştirilmektedir [43].

- **Dökme ve Daldırma Metodu ile Uygulama**

Parçalar bir sepete yüklenir. Kaplama işlemi, daha önce hazırlanmış ve boya tankına doldurulmuş kimyasala hazırlanan sepetin daldırılmasıyla yapılmaktadır. Daldırma işleminden sonra, kaplama malzemesinin kalıntılarını gidermek için sepetin kendi etrafında döndürülmesiyle işlem tamamlanmaktadır. Bu işlem, tambur parçaları olarak da adlandırılan daha küçük yüksek hacimli ve dökme parçalar için kullanılır. Kaplama

işlemi sonrasında parçalar fırın konveyörüne dökülerek kürlenme işlemi gerçekleştirilmektedir [43].

- Askılama ve Daldırma Yöntemi ile Dip-Spin

Parçalar bir sepette bulunan kancalara sabitlenerek sisteme yüklenir. Daha önce hazırlanmış ve boya tankına doldurulmuş kimyasala askı sepetinin daldırılmasıyla işlem gerçekleşir ve kaplama malzeme kalıntılarını gidermek için de sepetin kendi etrafında döndürülmesiyle işlem tamamlanmaktadır. Bu işlem görsel, ölçüsel hassaslık ve yapısal olarak boya birikintileri kalabileceği malzemelerde kullanılmaktadır. Parçalar kaplama işlemi sonrası askıyla birlikte fırına verilerek kürlenme işlemi gerçekleştirilmektedir [43].

Çinko lamelli kaplama işlemi biten parçalar askı sistemde olanlar sepet ile birlikte, dökme sistemine göre olanlar ise konveyör üzerine dökülerek ön kurutmaya alınmaktadır. 60-100°C’de 6-10 dk. arasında ön kurutma işleminden geçmektedir. Bu şekilde parçalar üzerindeki ilk uçucu kimyasallar parçadan uzaklaştırılmaktadır. Parçalar direk yüksek ısı ile işleme uğramadan ön kurutma işlemi ile kaplama kalitesinde ve görünümde yüksek kaliteye ulaşılması için bu işleme tabi tutulmaktadır [43].

Parçalar ön kurutma işlemi sonrasında konveyör bant ile fırına taşınır. Çinko lamelli kaplama işlemi görmüş parçaların kürlenme işlemi 300-350°C’de 15-45 dakika sürmektedir. Parçalar aynı konveyör sistemi ile kürlenme işlemi sonrasında soğuma bölümüne gelerek, dışarıdan çekilen hava ile ortam koşullarına soğutulmaktadır [43].

6.2.3. Üst Kat kaplama süreci

Üst kat kaplama süreci de aynı taban kaplamada olduğu gibidir. Aralarındaki fark sadece kullanılan kimyasalın türü ve korozyon dayanımıdır [43].

Üst kat kaplama süreci, çinko lamelli kaplama işlemi sonrasında istenilen özellikler doğrultusunda parçanın soğuma işleminden sonra gerçekleştirilir. Hazır gelen sıvı boya kimyasal hammaddeleri istenilen çalışma parametrelerine göre çözücü veya su bazlı olarak hazırlanarak kullanıma uygun hale getirilir. Üst kat kaplama süreci çinko lamelli kaplama işleminde uygulanan yöntemler (püskürtme, dip-spin, askı yöntemiyle dip-spin, dip-drain) ile aynı şekilde uygulanmaktadır [43].

Üst kat kaplama işleminden sonra parçalar konveyör bant üzerine alınarak kürlenme işleminin gerçekleşeceği fırına alınır. Kürlenme işlemi üst kat kaplama süreci için 180-200°C’de 15-30 dakika sürmektedir [43].



7. TOZ BOYA KAPLAMA

7.1. Toz Boyaların Teknolojik Gelişimi

Toz boyaların kullanıma başlanması genellikle, 1960-70'li yıllarda çevresel ve ekolojik duyarlılığın ortaya çıkmasıyla bağdaştırılır. Los Angeles'ta 1966 yılında yürürlüğe konulan bir yasa, boyaların ekolojik yönünü göz önüne alan ve kısıtlayan ilk yasadır. Sonraları bunların sayısı hızla artmıştır. Diğer yandan toz boyalarla ilgili ilk geliştirme çalışmaları 1950'li yıllarda, toz halindeki polietilenin akışkan bir yatak içinde, önceden ısıtılmış bir metal yüzeye uygulanması ile başlamıştır. Kısa süre sonra PVC ve naylon toz boyaların akışkan yatak uygulamasıyla kullanımı ABD'de popülaritesi artmıştır. Shell'in 1950'lili yıllarını sonunda yaptığı çalışmalar sonucu ilk termoset toz boyalar ortaya çıkmıştır. Bu firmanın asıl amacı kendi yeraltı petrol ve doğal gaz boru hatlarında kullandığı borular için koruyucu ve dayanıklı organik boyalar geliştirmektir. 1964 yılında ilk Epoksi toz boyalar Avrupa ortaya çıktı. Aynı dönemde elektrostatik toz boya uygulama sistemi Fransa'da geliştirilerek piyasaya çıktı. Epoksi toz boya sistemlerinin özellikle morötesi (UV) ışımaya duyarlılığı, 1970 yılında ilk polyester esaslı toz boyaların ortaya çıkmasına sebep oldu. 1971 yılında kaydedilen büyük bir gelişmeyle ilk epoksi-polyester toz boya geliştirildi. Aynı yıl Avrupa'da geliştirilen akrilik toz boya sistemi, Avrupa'da başarılı olamamasına rağmen Japonya'da önemli bir pazar payı ve satış alanı elde etti [44].

7.2. Elektrostatik Toz boya Tanımı ve Çeşitleri

7.2.1. Elektrostatik toz boyanın tanımı

Alüminyum alaşımlarında korozyon direncini artırmada kullanılan yöntemlerden biri de elektrostatik toz boyama işlemidir. Bu işlem farklı elektrik ile yüklenen mazlemelerin birbirini çekme prensibine dayanmaktadır. Bu türdeki kaplamalar, korozyon dayanımının yüksek olması gereken nem oranının yüksek olduğu ortam koşullarında ve görsel özelliğin ön planda olduğu uygulamalarda tercih sebebidir [27].

Elektrostatik toz boya kaplama işlemi, uygulamada müşteri beklentileri doğrultusunda sınırsız şekilde renk seçeneği olan, yüksek kaplama kalınlığıyla birlikte yüksek korozyon dirençleri sağlayabilen çevre dostu bir kaplama türüdür [27].

Yukarıda anlatılanların yanında, toz boyaların iş güvenliği ve sağlığı açısından güvenilir olması, tesis yatırım maliyetlerinin minimum seviyelerde olması, üretim verimliliğinin yüksek seviyelerde olması, metal dışında farklı yüzeylerinde boyanabilmesinde kullanabilmesi ve enerjide tasarruf edilebilmesi gibi bir çok avantajı da bulunmaktadır. Tüm bu avantajların dışında toz boyaların ince film tabakası elde edilememesi gibi önemli bir dezavantajı vardır. 50 µm kaplama kalınlığı oluşturmak istediğiniz yüzeylerde bu kalınlık 200 µm kaplama kalınlıklarına ulaşabilmektedir [28].

7.2.2. Elektrostatik toz boyanın çeşitleri

Toz boya kaplama sonrası katı ve kuru şekilde yüksek verimlilikte kaplama filmi oluşmaktadır. Yaş boyaların aksine daha verimlidirler. Elektrostatik toz boyalar kürlenme fırınından çıkana kadar tam anlamıyla boya olarak değerlendirmezler. Çünkü fırın içerisinde uygun sıcaklıkta eriyik halinde uygulama yüzeyine tutunurlar. Toz boyalarda yaş boyaların aksine katı reçineler kullanılmaktadır. Yaş boya çeşitlerinde ise suda çözünebilen veya suda karışabilen reçineler ve solventler kullanılmaktadır. Ayrıca toz boyama işleminde kullanılan katı reçineler yüksek sıcaklıklarda depolanmalı ve ısıtıldıklarında hızlı bir şekilde eriyerek film tabakası oluşturmalıdırlar [5].

Katı reçine sistemleri 1970'li yıllarda çok kısıtlı olduğundan toz boya üreticilerinin endüstriye yönelik ihtiyaçlarını karşılamak mümkün olmamaktaydı. Geçmişten günümüze gelişen toz boya teknolojilerine paralel olarak farklı tipte reçineler ve reçine bileşimleri elde etmek mümkün hale gelmiştir. Bu sayede günümüz koşullarında geniş çeşitlilikteki toz boyalar için su ve solvent bazlı boyaların beklentilerini yüksek seviyelerde karşılayabilmektedir [5].

Müşteri talepleri doğrultusunda tercih edilen farklı renkteki elektrostatik toz boyaların basitçe görünümü Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 : Farklı renkteki elektrostatik toz boyalar [5].

Günümüzde termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki tip toz boya bulunmaktadır. Diğer bütün endüstriyel boyalar gibi toz boyalar da kullanıcının taleplerine göre formüle edilir. Bu da kullanıcının istediği renk, film performansı ve kullanacağı uygulama metodunu karşılaması demektir. Sonuç olarak boyayı kullanacaklar ile tedarik edenler arasında sıkı ilişkiler geliştirilmelidir ki bu beklentiler tamamen anlaşılabilir ve doğru tipte boya seçilsin [5].

Toz boyaların en önemli başarıları sadece ekipman parametrelerine değil aynı zamanda boyanın doğasına, yapısına ve durumuna da bağlıdır. Geniş çeşitliliğe sahip toz boya seçimi, boyanacak parçanın kullanılacağı yere bağlı olarak yapılmalıdır [5].

Termoset toz boyalar hâlen dünyada kullanılan toz boyaların %99.99'unu oluşturmaktadır. Termoplastik toz boyaların yapısından gelen problemler bu boyalar tarafından başarı ile çözümlenmiştir. Termoset toz boyaların kurlenmesi sırasında çapraz bağlanma reaksiyonu oluşur ve düşük moleküler ağırlıklı polimerlerden daha büyük ve karmaşık yapıda polimerler meydana gelir. Sonuç olarak formüllerinde, molekül ağırlığı daha düşük polimerler kullanıldığından daha büyük miktarlarda pigment ve dolgu kullanılabilir. Termoset boyalarda pigment (reçine) oranı termoplastik boyalardaki gibi dispersiyon prosesinin verimliliğini değil boyanın akma özelliklerini etkiler [5].

Kürlenmiş filmlerin çapraz bağlı yapısı termoset toz boyaları solventlere karşı dayanıklı kılar. Ayrıca kimyasal dayanıklılığını da artırır. Son olarak polimer zincirlerine polar grupları yerleştirme özgürlüğü veya kurlenme reaksiyonu sonucunda oluşan polar gruplardan dolayı yapışmaları iyidir. Termoset boyalar astar gerektirmezler. Termoset boyaların kurlenme reaksiyonları daha komplekstir. Film

oluşturma reaksiyonlarını anlayabilmek için geniş bilgi ve tecrübe gerekmektedir [5]. Değişik tipteki termostat toz boyalar ve özellikleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 : Termostat toz boyalar ve özellikleri [45].

ÖZELLİK	EPOKSİ	AKRİLİK	POLYESTER	POLİÜRETAN
Havadan etkilenme	Zayıf	Mükemmel	Mükemmel	İyi
Korozyon dayanıklılığı	Mükemmel	İyi	Çok iyi	Çok iyi
Kimyasallara dayanım	Mükemmel	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi
Sıcaklık dayanımı	Çok iyi	İyi	İyi	Çok iyi
Darbe dayanımı	Mükemmel	İyi-yeterli	İyi	Çok iyi
Sertlik	HB-5H	HB-4H	HB-4H	HB-3H
Esnekli	Mükemmel	İyi-yeterli	Çok iyi	Çok iyi
Yapışma	Mükemmel	İyi-yeterli	Mükemmel	Çok iyi

7.2.2.1. Epoksi toz boyalar

Epoksi toz boyalar geniş aralıkta formülasyon özgürlüğüne sahip olmalarından dolayı hâlâ en önemli termoset toz boyalardır. Yapışması mükemmel olan yüksek parlaklık ve yumuşak yüzey veren boyalardır. Epoksi boyalar kimyasallara, çözücülere ve kükürt dioksitli atmosfere mükemmel direnç gösterirler. Doğru formüle edildiklerinde darbe, aşınma, esneklik ve çizilme direnci gibi mekanik özellikleri de çok iyidir [5].

En önemli dezavantajı belirli sıcaklıklara veya gün ışığına maruz kaldıklarında sararmalarıdır. Hızlandırılmış çevre koşulları testinde 200 saat kalan epoksi bir toz boyanın, ilk parlaklığının ancak % 7'sini koruduğu görülmüştür. Buna ek olarak dış ortam şartlarında hızla tebeşirlenirler. Bütün bunlara rağmen diğer kimyasal ve mekanik özelliklerini korurlar. Bu dezavantajlarından ötürü epoksi toz boyaların kullanımı fonksiyonel uygulamalar ve iç mekânlar için dekoratif uygulamalarla sınırlı kalmıştır. Epoksi boyaların en önemli uygulamaları, çok iyi korozyon direnci sağladıkları, yeraltı boru hatlarında kullanılan boruların boyanmasıdır. Elektstatik epoksi toz boyaların görünümü Şekil 7.2’de verilmiştir [5].



Şekil 7.2 : Elektrostatik epoksi toz boyalar [5].

7.2.2.2. Polyester toz boyalar

Polyester toz boyaların dış şartlara dayanımları mükemmeldir. Ultraviyole ışığa ve ısıya karşı dirençleri yüksektir. Fakat kimyasal dirençleri epoksilere göre daha düşüktür. Polyester reçineler, diasitlerle dialkollerin (glikoller) poliesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Glikol/asit oranı reaktif terminal grubu tipini belirler. Glikol miktarı artırıldığında hidroksil terminal grublu, asit miktarını artırdığınızda ise karboksil terminal grublu polyester reçineler elde edilir. Elektrostatik epoksi toz boyaların görünümü Şekil 7.2’de verilmiştir [5].



Şekil 7.3 : Elektrostatik polyester toz boyalar [5].

7.2.2.3. Poliüretan toz boyalar

Poliüretan toz boyalar hidroksi fonksiyonlu polyester reçinelerin izosiyanatlarla kürlendirilmesinden elde edilir. İyi fiziksel ve kimyasal özellikler sağladığı kadar iyi dış dayanım da verir. Özellikle dış cepheler için kullanılır. Daha çok Amerika’da popülarite kazanmışlardır. Poliüretan toz boyaların en önemli dezavantajları

üretimlerinde izosiyanatların kullanılmasıdır. Birkaç izosiyanat haricinde bütün izosiyanatlar toksiktir. Bu tip boyaların diğer bir dezavantajı kürlenme sırasında gaz çıkışı olmasıdır. Fakat bu konuda ciddi çalışmalar yapılmaktadır [5].

7.2.2.4. Akrilik toz boyalar

Yaş boyalarda akrilik boyalar dış ortama en uygun boyalar olmasına rağmen, bu tür toz boyalar popülerite kazanamamıştır. En çok kullanıldığı Japonya'da bile pazar kaybetmektedir. Akrilik toz boyaların mekanik özellikleri diğer toz boyalara nazaran kötüdür. İyi olması beklenen dış ortam dayanıklılığı da yaş boya da sergiledikleri ölçüde değildir. Ancak son yıllarda geliştirilen akrilik bazlı toz boyalar, çok düzgün bir yüzeyle beraber iyi bir dış ortam dayanımı gösterdiklerinden, gelecekte bu tür boyalar özellikle otomotiv sanayisinde daha çok dikkat çekecek gibidir [5].

7.3. Elektrostatik Toz boya Öncesi Yüzey Hazırlama

Başarılı toz boya sistemlerinde ön koşul yüzeylerin temiz ve kirden arındırılmış olmasıdır. Yüzeylerin kirlenmesi kaplamada estetik bazı kusurların (tümsekler, kraterler vs.) oluşmasına, kaplama ve malzeme yüzeyi arasında yapışmada zafiyetler olmasına sebep olmaktadır. Yüzeylerde en çok rastlanan kirler; yağlar, yüzeydeki paslar, preslerden çıkan metal tozları ve genel olarak yüzeye yapışık olan ve olmayan tüm taneciklerdir. Tek başına temiz bir yüzey korozyonu önlemeye yeterli değildir. Korozyondan korumanın öncelikli olduğu durumlarda kimyasal ön işlemler tercih edilmelidir [46].

7.3.1. Temizleme/Yağ alma işlemi ile yüzey hazırlama

Temizleme/yağ alma işlemini ister tek ön işlem olarak, isterse daha kapsamlı bir ön işlemin bir parçası olarak uygulamış olun kullanılan yöntem yüzeyden alınacak kirlerin ve boyanacak yüzeyin çeşidine bağlı olarak seçilmelidir. Solvent, sıvı ve katı yağlar vs. gibi "yağlar"ın yüzeyden alınmasında kullanılır. En çok kullanılan solventler trikloretilen ve perkloretilendir. Solvent ile yağ alma işleminden sonra durulama yapılması gerekmemektedir. Yağ alma asidik, nötr veya alkali kimyasallar ile de yapılabilir. Bu kimyasallar yüzeyi korozyon, metal tozları ve diğer oksitlerden temizlemektedir [46].

7.3.2. Mekanik temizleme ile yüzey hazırlama

Mekanik yöntemler hem kaynak makinesi izleri, metal tozlar vs. gibi kirleri çıkarmak hem de kaplamanın yüzeye yapışmasını arttırmak için kullanılır. Aşındırıcı temizleme yöntemi kullanıldığında yağlı kirler önceden alınmalıdır. Aşındırmada kullanılacak maddeye yüzey ve istenilen pürüzlülük göz önüne alınarak karar verilmelidir [46].

7.3.3. Demir fosfatlama ile yüzey hazırlama

Demir fosfat uygulaması ince tabaka fosfatlama olarak ta bilinir. Demir fosfat uygulaması ile çok iyi yapışma özellikleri elde edilir. Bu uygulama toz boyanın mekanik özellikleri üzerinde ters bir etki yapmaz. Demir fosfat, çinko fosfat kadar olmasa da düşük ve orta seviye sınıf korozyonlara maruz kalan yüzeylerde iyi bir korozyon koruması sağlar. Demir fosfat püskürtme veya daldırma yöntemleri ile uygulanabilir. İşlemdeki adım sayısı metal yüzeye ve istenilen koruma seviyesine bağlı olarak 2-7 arasında değişebilir. Demir fosfat işlemi, çinko fosfata göre daha uygun maliyetlidir ve uygulaması daha kolaydır. Fosfat tabakasının ağırlığı genellikle 0,3-1,0 g/m² arasında değişmektedir [46].

7.3.4. Çinko fosfatlama ile yüzey hazırlama

Çinko fosfat işlemi, demir fosfata göre daha kalın bir tabaka oluşmasına sebep olur, bu kalınlık uygulama yapılan malzemeye bağlı olarak değişmektedir. Çinko fosfat çok iyi yapışma özellikleri gösterir, fakat bazı durumlarda sistemin mekanik bütünlüğünü (esnekliği) düşürebilir. Çinko fosfat mükemmel korozyon koruması sağlar. Yüksek korozyon seviyelerine maruz kalacak çelik ve galvanizli çelik yüzeyler için ön-işlem olarak önerilir. Çinko fosfat uygulaması püskürtme veya daldırma yöntemleri ile yapılabilir [46].

7.4. Elektrostatik Toz boya Uygulama Yöntemleri

Elektrostatik toz boyalarda akışkan yatak ve püskürtme olmak üzere iki tip uygulama yöntemi vardır.

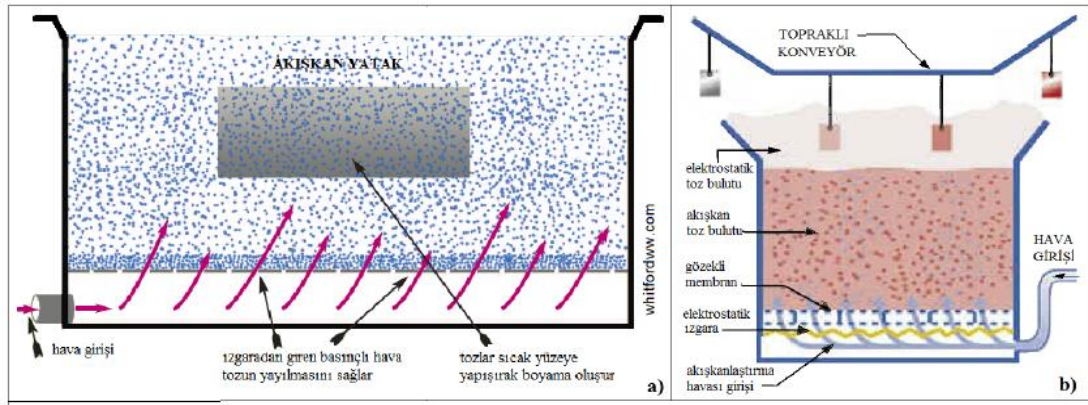
7.4.1. Akışkan yatak yöntemi

Akışkan yatak ilk olarak termoplastik toz boyaların uygulanması için geliştirilmiş, ve hala bu tür toz boyaların uygulanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Termoset toz

boyalarda ise kullanımı özellikle tek bir uygulamada çok kalın (250-300 μ m) bir film istenen durumlarla sınırlıdır. Bu tür parçalara örnek olarak su ve gaz boru hatlarında kullanılan vanalar gibi sağlam, uzun ömürlü ve yüksek korozyon dayanımlı bir kaplama gerektiren parçalar verilebilir [5].

Akışkan yatak esas olarak dibinde bulunan esnek, büyük delikli bir elekten kontrollü olarak hava üflenerek bir toz boya kazanından ibarettir. Bu hava toz boyayı akışkanlaştırıp, ona sıvı gibi bir hal kazandırarak içine daldırılan parçaya direnç göstermemesini ve düzgün bir boya film kalınlığı elde edilmesini sağlar. Boyanacak parça kazana daldırılmadan önce, toz boyanın erime sıcaklığına kadar ısıtılır. Parça üzerindeki boya film kalınlığı daldırma süresi ve parçanın ön ısıtma sıcaklığı ile kontrol edilir [5].

Şekil 7.4’de akışkan yataklı toz boya uygulamaları şematik olarak gösterilmiştir.



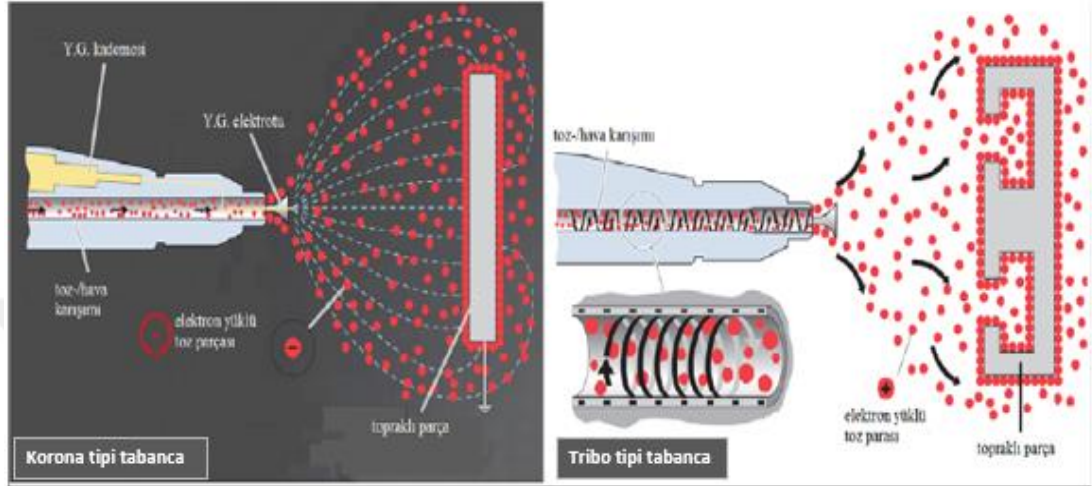
Şekil 7.4 : Akışkan yataklı toz boya uygulamaları [45].

7.4.2. Püskürtme yöntemi

Bu boyama sistemi solvent kullanılmadan yapılan bir uygulama sistemidir. Boya deposundan emilen toz boya, hortumdan tabancaya taşınır. Elektrostatik püskürtme ekipmanları (tabanca, nozzle), toz taneciklerini (negatif) yükler. Bu tanecikler pozitif (+) topraklanmış olan parçayı sarar. Daha sonra fırınlama (120-200°C) pişme safhasına geçilir. Bu safhada, fırın ısısı toz boyanın erimesini ve malzeme üzerine yapışmasını sağlar. Sonuçta çok dayanıklı, ekonomik ve parlak bir yüzey boyaması yapılmış olur. Toz boyamada fazla atılan boya geri dönüşüm sistemi ile yeniden kullanılır. Bu nedenden ötürü toz boya kullanım verimi %100’e yakındır [5].

Toz boyada boya partikülleri genel olarak iki şekilde parçaya yüklenir. Bunlar Korona ve Tribo yöntemleridir. Korona yönteminde yükleme; tabancanın içerisindeki

kaskattan namlu ucundaki iğneye yüksek voltajın, havanın nötral durumunu bozarak, oluşturduğu eksi iyonların toz partiküllerine tutunması ile yüklenir. Tribo yönteminde ise yükleme; hareketli toz tanelerinin tabancanın özel yapılmış yükleme yollarına sürtünmesi ile yüklenir [5]. Bu iki yöntemin uygulamadaki iyonlaşmaları Şekil 7.5’de gösterilmiştir.

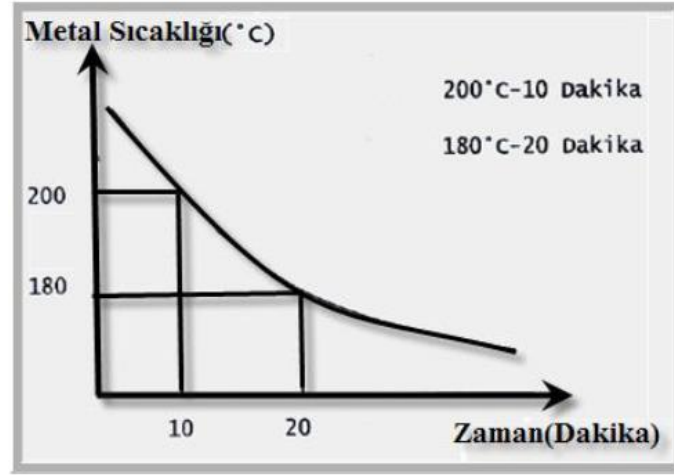


Şekil 7.5 : Korona ve Tribo tipi tabancalarda iyonlaşma görünümleri [45].

7.5. Elektrostatik Toz boyanın Fırınlanma İşlemi

Toz boyalar reçinenin çapraz bağlanması (polimerizasyonu) ile sertleştiğinden (kürleme), süre ve sıcaklık kritik faktörlerdir. Bir ölçüye kadar, düşük sıcaklıkta belirli bir süre, daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa bir süreye karşılık gelir. Ancak toz boya ikmalcisi tarafından belirtilen kürleme sıcaklığının, fırın içi hava sıcaklığı ya da fırın sıcaklık göstergesinin gösterdiği sıcaklık değil, parça sıcaklığı olduğu vurgulanmalıdır. Elektrostatik yöntemle parçalar fırına verilmeden önce fırın sıcaklığının ayarlanması, boyanacak parçalar fırına verildikten sonra ise fırınlama zaman ayarı, işlemin doğru ve kaliteli olabilmesi için son derece önem taşır. Boya ancak doğru fırımlandığı takdirde pişer ve istenilen yüzey ve mukavemet değerine ulaşılır. Her toz boyanın bir fırınlama sıcaklık derecesi ve zamanı bulunur. Bu özellik, kullanıcıdan alınan bilgiler doğrultusunda, toz boyayı üretici firma tarafından belirlenir. Bu yüzden toz boya üzerindeki teknik bülten dikkatlice okunmalıdır. Burada önemli olan, verilen bilgiler ışığında boyalı yüzeyin (metalin) istenilen sıcaklığa kadar fırında tutulmasıdır. Her boyanın kendine özgü bir sıcaklık-zaman eğrisi bulunur. Bunun için yine detaylar boyayı üretici firmadan alınmalıdır veya toz boya üzerindeki

teknik bülten okunmalıdır. Aşağıda yer alan Şekil 7.6’da elektrostatik toz boyalar için fırınlama işleminde kullanılabilecek sıcaklık-zaman eğrisi örnek olarak verilmiştir [5].



Şekil 7.6 : Elektrostatik toz boya fırınlama sıcaklık-zaman eğrisi [5].

Kullanılmakta olan toz boyaların yapısındaki termoset reçine ve sertleştirici belirli bir sıcaklığın üzerine çıkarıldığında reaksiyona girerek çapraz bağlar oluşturarak, bütün boya yüzey alanında, dayanıklı bir ağ yapı oluşturur. Bu ağ yapı bir inşaat iskelesine benzetilebilir. Kürlendirmenin amacı bu reaksiyonu başlatmak ve toz boyayı jel hâline getirerek metal yüzeyi ıslatmasını sağlamaktır [5].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması 3191698 numaralı TUBİTAK/TEYDEB projesi ile desteklenmiştir. Projede 5 farklı tip alüminyum alaşımlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada bunlardan otomotiv sektöründe en çok kullanılan 2 tanesi seçilerek üzerinde çalışılmıştır. Alüminyum alaşım sayısının 5 farklı türde olması, uygulanacak yöntemlerin fazla olması, deneme sayısının yapılan hesaplamalara göre çok fazla olması ve bu çalışmaların gerçekleştirilmesi, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, uygun olanlara son kat uygulamaların yapılması ve nihai ürünlere testlerin yapılması için uygulama sayılarının 1000 den fazla olmasından dolayı Taguchi deney tasarımı yapılarak uygulamaların akademik ve bilimsel çalışmalara uygun olarak devam ettirilmesi sağlanmıştır. Böylece daha az deney ve yöntem ile etkili sonuçlara ulaşılması sağlandı. Çalışma sayısı minimum seviyelere düşürülerek net sonuçlar elde edilmiştir.

Taguchi metodu, üründe ve proseste, değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin düzeylerinin en uygun kombinasyonunu seçerek, ürün ve prosesteeki değişkenliği en aza indirmeye çalışan bir deneysel tasarım metodudur [47]. Bu metot; ürünlerin kalitesinin iyileşmesinde etkili olmasının yanı sıra, kalite geliştirmede çok daha az deneme ile daha iyi sonuç alma imkanını vermektedir [47,48].

Proje kapsamında 1050, 5005, 5754, 6060 ve 7075 türü alüminyum alaşımlı plakalar üzerinde, tez kapsamında ise 5005 ve 5754 türü alüminyum alaşımlı plakalar üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 8.1’de proje kapsamında tasarlanan L25, 4⁵ tipi Taguchi deneysel tasarımına ait veriler yer almaktadır.

Bununla beraber Çizelge 8.2’de 5 farklı türdeki alüminyum alaşımlı plakalar üzerine fosfat kaplama prosesinde seçilen flor miktarı, fosfatlama ve aktivasyon süreleri belirtilmiştir.

Çizelge 8.1 : Taguchi deneysel tasarımı.

Alüminyum Tipi	Flor Miktarı	Fosfatlama Süresi	Aktivasyon Süresi
1	1	1	1
1	2	2	2
1	3	3	3
1	4	4	4
1	5	5	5
2	1	2	3
2	2	3	4
2	3	4	5
2	4	5	1
2	5	1	2
3	1	3	5
3	2	4	1
3	3	5	2
3	4	1	3
3	5	2	4
4	1	4	2
4	2	5	3
4	3	1	4
4	4	2	5
4	5	3	1
5	1	5	4
5	2	1	5
5	3	2	1
5	4	3	2
5	5	4	3

Çizelge 8.2 : Alüminyum alaşımlı plakalar üzerine uygulanacak flor miktarları, fosfatlama ve aktivasyon süreleri.

Seviye	Aluminyum Tipi	Flor Miktarı (ppm)	Fosfatlama Süresi (dakika)	Aktivasyon Süresi (saniye)
1	AA1050	500	6	45
2	AA5005	600	7	55
3	AA5754	700	8	65
4	AA6060	800	9	75
5	AA7075	900	10	85

8.1. Deneysel Çalışma Değerleri ve Banyo Parametreleri

8.1.1. Deneysel çalışma değerleri

Bu çalışmada, dövme alüminyum alaşımlarından 5xxx serisi olan Al-Mg alaşımlarından 5005 ve 5754 tipleri üzerine fosfat kaplama işlemi yapıldıktan sonra fosfat kaplanmış alaşımlı yüzeyler üzerine ayrı ayrı kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplama uygulamaları yapılmıştır. Fosfat kaplama prosesinde Taguchi deneysel tasarımıyla belirlenen değerlerde, her bir alüminyum alaşımlı plaka türü için, 3'er adet plaka üzerine 5 farklı fosfatlama işlemi yapılarak sonrası her bir fosfatlı plaka üzerine kataforez, çinko lamelli ve toz boya kaplamaları yapılacaktır. 5005 ve 5754 tipi alüminyum alaşımlı plakalar üzerinde toplamda 30 farklı deneme yapılmış olacaktır. Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4'de sırasıyla 5005 ve 5754 tipi alüminyum plakalar için fosfat banyosu içerisindeki olması gereken flor miktarları, uygulanacak olan aktivasyon ve fosfatlama süreleriyle son kat olarak yapılacak olan kaplama türleri verilmiştir.

Çizelge 8.3 : 5005 tipi alüminyum plakalar üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılacak olan uygulama miktar ve süreleri.

Alüminyum Tipi	Çalışma seviyesi	Flor miktarı (ppm)	Fosfatlama süresi (dk)	Aktivasyon süresi (sn)	Sonkat yapılan kaplamalar (1'er plaka)
5005	1	500	7	65	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	2	600	8	75	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	3	700	9	85	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	4	800	10	45	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	5	900	6	55	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya

Çizelge 8.4 : 5754 tipi alüminyum plakalar üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılacak olan uygulama miktar ve süreleri.

Alüminyum Tipi	Çalışma seviyesi	Flor miktarı (ppm)	Fosfatlama süresi (dk)	Aktivasyon süresi (sn)	Sonkat yapılan kaplamalar (1'er plaka)
5754	1	500	8	85	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	2	600	9	45	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	3	700	10	55	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	4	800	6	65	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya
	5	900	7	75	a)Kataforez b)Çinko Lamelli c)Toz boya

8.1.2. Banyo parametreleri

Farklı plakalar üzerine uygulanan olan kataforez, çinko lamelli ve toz boya kaplamalar öncesi yapılacak olan fosfat kaplama işleminde Taguchi deneysel tasarımında belirlenen parametreler dışında diğer banyo parametreleri sabit tutulmuştur. Banyoların teorik ve deneysel parametreleri Çizelge 8.5’de verilmiştir.

Çizelge 8.5 : Fosfat kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.

FOSFAT KAPLAMA	Proses	Parametre	Teorik değer	Deneysel değer
	Sıcak yağ alma	Sıcaklık (°C)	50-80	60
		Konsantrasyon (gr/lt)	% 4-6	5%
	Aktivasyon	pH	8,5-10	9
		Toplam Asit (ml)	17-25	21
		Serbest Asit (ml)	1,2-2,0	1,5
		Hızlandırıcı (ml)	1,5-3,0	2
		Toplam Flor (ppm)	Taguchi değerleri	
	Fosfat	Serbest Flor (ppm)	50-150	75
		Nikel (gr/lt)	0,6-1,1	0,85
		Çinko (gr/lt)	0,6-1,2	0,98
		Mangan (gr/lt)	0,2-0,5	0,45
		Demir (ppm)	max. 20	0
	Pasivasyon	Titrasyon noktası (ml)	1,7-6,9	4,6
		İletkenlik ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	max. 900	800

Fosfat kaplamalı plaka üzerine uygulanan kataforez kaplamanın çalışma parametreleri Çizelge 8.6’da verilmiştir.

Çizelge 8.6 : Kataforez kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.

KATAFOREZ KAPLAMA	Proses	Parametre	Teorik değer	Deneysel değer
	Kataforez	Sıcaklık (°C)	30-33	32
		Katı miktarı (%)	14-16	15
		P/B oranı	0,12-0,16	0,14
		pH	5-5,8	5,7
		İletkenlik (μS.cm ¹)	1000-1600	1572
	Ultrafiltrasyon	pH	5,4-5,8	5,5
		İletkenlik (μS.cm ¹)	500-1500	830
		pH	5,5-75	7,1
	Deiyonize su	İletkenlik (μS.cm ¹)	10-250	65
		Anolit	İletkenlik (μS.cm ¹)	1500-3000
	Kürlenme	Sıcaklık (°C)	155	155
		Süre (dk)	min.20	26

Fosfat kaplamalı plaka üzerine uygulanan çinko lamelli kaplamanın çalışma parametreleri Çizelge 8.7’da verilmiştir.

Çizelge 8.7 : Çinko lamelli kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.

ÇİNKO LAMELLİ KAPLAMA	Proses	Parametre	Teorik değer	Deneysel değer
	Çinko Lamelli Kaplama	Viskozite (sn)	60-83	81
		Yoğunluk (g/lt)	1,3-1,4	1,36
		Katı (%)	40-42	40,98
		Sıcaklık (°C)	18-22	19
		pH	7-8,5	8,08
	Ön Kurutma	Sıcaklık (°C)	60-100	70
		Süre (dk)	6-10	8
	Kürleme	Sıcaklık (°C)	300-320	315
		Süre (dk)	15-45	24

Fosfat kaplamalı plaka üzerine uygulanan toz boya kaplamanın çalışma parametreleri Çizelge 8.8’da verilmiştir.

Çizelge 8.8 : Toz boya kaplama teorik ve deneysel çalışma parametreleri.

TOZ BOYA KAPLAMA	Proses	Parametre	Teorik değer	Deneysel değer
	Toz boya	Tabanca basıncı (bar)	2-5	4
		Tabanca voltaj (v)	50-100	80
	Kürleme	Sıcaklık (°C)	170-190	180
		Süre (dk)	8-18	10

8.2. Test Yöntemleri

Yapılan deneme çalışmaları sonrası ön değerlendirme için;

Fosfat kaplanan plakaların;

- SEM cihazı ile fosfat kristal görünümüne

Fosfat kaplanmış plakalar üzerine kataforez , toz boya ve çinko lamelli kaplama işlemleri sonrası;

- Kuru yapışma (Cross-Cut)
- Nem direnci

testleri yapılacaktır. Ön değerlendirme testleri sonrası uygun çıkan çalışmalar ana değerlendirme testleri olan;

- Çevrimsel korozyon testi
- Bakırla hızlandırılmış asetik asit tuzu püskürtme testi (CASS)

testlerine tabi tutulacaktır.

8.2.1. SEM cihazı ile fosfat kristal görünümü

SEM cihazındaki inceleme Volvo Car Standard VSC 5740,1049 standardına göre yapılmıştır. Fosfat kaplama yapılan alüminyum alaşımlı plakaların kataforez, çinko lamelli ve toz boya kaplamaları öncesi fosfat kristal yapısı, boyutu ve homojenliği SEM cihazı ile analiz edilmiştir. Cihaza konulan parçaya 1000 µ büyütme yapılır ve incelenir yine aynı parça 3000 µ büyütme yapılarak kristal büyüklükleri incelenir. Amaç; plaka üzerindeki fosfat kaplamanın tüm yüzeydeki örtücülüğünü ve kristal büyüklüklerinin standarda uygunluğunu incelemektir [49].

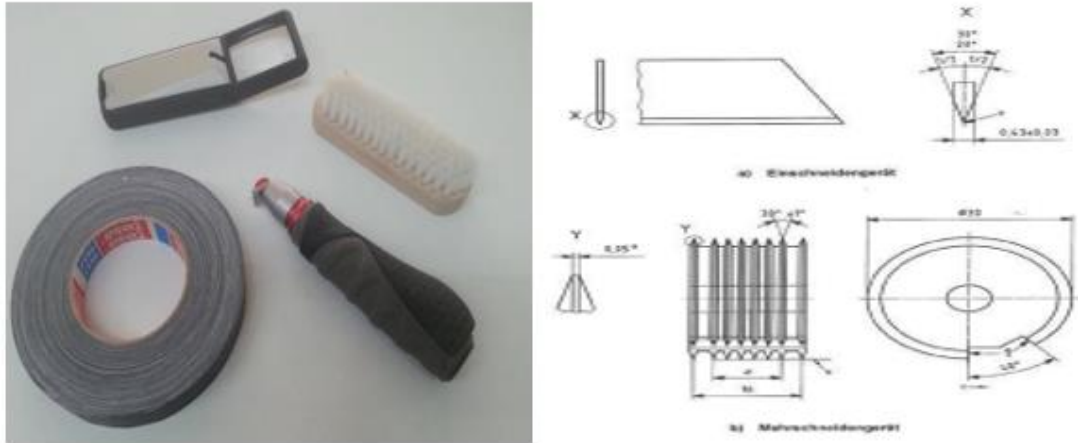
Tez çalışmasında, SEM cihazı ile fosfat kristali incelemesi için Şekil 8.1’de gösterilen HITACHI markasının positest TM-1000 modeli kullanılmıştır.



Şekil 8.1 : HITACHI TM-1000 SEM cihazı.

8.2.2. Kuru yapışma (Cross-cut) testi

Kaplamanın yüzeye yapışma derecesini belirlemede kullanılan test yöntemidir. Yapışma testi ISO 2409’a göre yapılmıştır. Kaplamalı yüzey, kesici aletle (cross-cut bıçağı) sabit basınç uygulanarak, kaplamasız yüzeye ininceye kadar çizilerek gerçekleştirilmiştir.[50] Test ekipmanları Şekil 8.2’de gösterilmiştir.



Şekil 8.2 : Yapışma testi ekipmanları ve cross-cut bıçakları [50].

Kataforez, çinko lamelli ve toz boya kaplanmış yüzey çizildikten sonra yüzeye yapışkan bir bant (TESA 4657) yapıştırılır. Yapışkan bant Şekil 8.3’de gösterildiği gibi uygulandıktan sonra yüzeyden elle hızlı bir şekilde aşağıdan yukarıya doğru kuvvet uygulanarak kaldırılır. [50]



Şekil 8.3 : Yapışma bandı uygulaması.

Yapışma bandı uygulanan kaplamalı yüzeyin değerlendirmesi Çizelge 8.9’da verilen bilgilere göre yapılır.

Çizelge 8.9 : Yapışma testi sonrası değerlendirme kriterleri [50].

Sınıflandırma	Tanımı	Gösterimi
Gt 0	Kesik kenarlar mükemmel bir biçimde düzdür; karelerde boya kalkması yok.	---
Gt 1	Kesişme noktalarında kırılmış küçük parçalar; karelenmiş yüzeyden %5 daha az kalkma	
Gt 2	Karelerin kesişme noktalarında veya karelenmiş yüzeyden %5 den fazla, %15’ten az kalkma	
Gt 3	Kesik kenarlar boyunca kırılmanın kısmi veya karelenmiş yüzeyden %15’ten fazla %35’ten az kalkma	
Gt 4	Geniş şeritler veya tek karelerden tamamen veya karelenmiş yüzeyden %35’ten fazla %65’ten az kalkma	

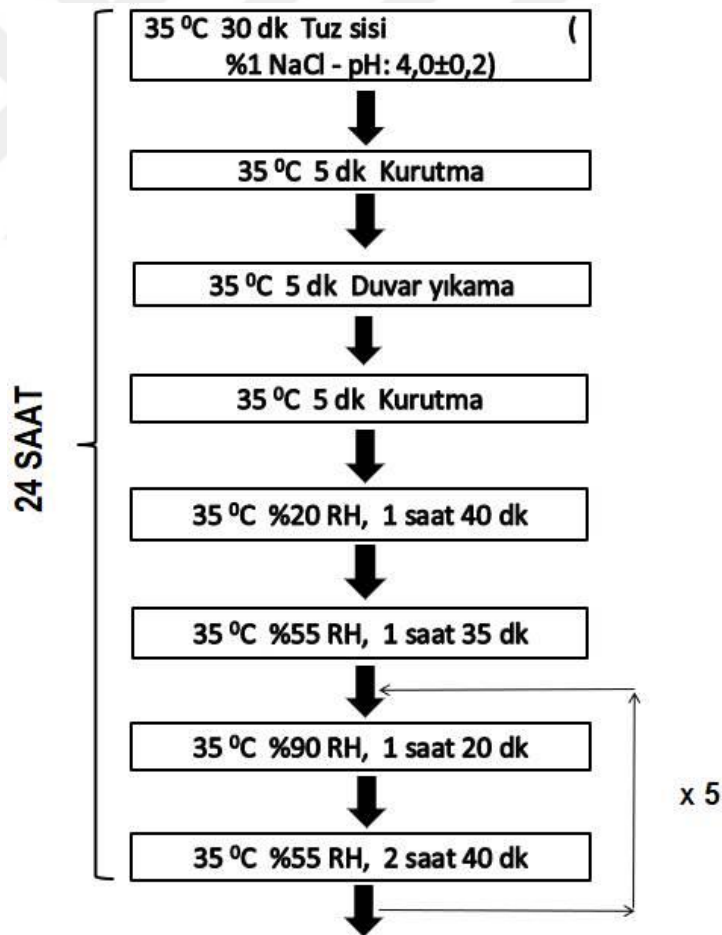
Kuru yapışma testi sonrası sonuç Gt 0 olması beklenmektedir [50].

8.2.3. Nem direnci testi

Nem direnci testi DIN EN ISO 6270-2 standardına göre yapılmış ve değerlendirilmiştir. Numune parça 40 ± 1 °C sabit sıcaklıkta 500 saat süreyle ve atmosferik şartlar altında %95 bağıl nem değerine sahip kontrollü bir ortamda bekletilmiştir. Test sonunda numune çıkartılmış ve kurutma kâğıdı ile kurulanmıştır. İki saat süreyle ortam koşullarında bekletilen parça DIN EN ISO 2409 standardına göre yapışma direnci testine tabi tutulmuştur. Yapışma direnci testi sonrası sonucun Gt 0 olması ve kaplamanın renginde değişim olmaması beklenmektedir [51].

8.2.4. Çevrimsel korozyon testi

Çevrim testi EN ISO 11997-1 Cycle B standardına göre yapılmıştır.[52] Bir çevrim Renault 47-01-000-E standardına göre 24 saatten oluşmaktadır ve çevrim aşamaları Şekil 8.4’de verilmiştir [53].



Şekil 8.4 : Renault 47-01-000-E standartına göre 1 çevrim döngüsü [53].

Bu çalışma sonrası hedeflenen çevrimsel korozyon dayanım süreleri Çizelge 8.10’da verilmiştir.

Çizelge 8.10 : Hedeflenen çevrimsel korozyon dayanım süreleri [53].

Kaplama Türü	Çevrimsel Korozyon Direnci
Kataforez Kaplama	35 çevrim
Çinko Lamelli Kaplama	42 çevrim
Toz boya kaplama	28 çevrim

Otomotiv sektöründe farklı standartlarda ve farklı çevrim döngülerinde de yapılabilen çevrimsel korozyon testleri nem, tuz, sıcaklık, soğukluk, kuru hava, yağmurlama gibi etki faktörlerini simüle etmek adına birbirini takip eden adımların uygulanmasından oluşur. Bir aracın gerçek hayatta göreceği tüm şartlar hızlı ve programlı bir yapıyla test edilmektedir. Test sonunda kabarma, base metal korozyon, boya yapışmasında kopma gibi yüzey bozuklukları ve yapışma kaybı olmamalıdır. [53] Bu çalışmada, çevrimsel korozyon testinde Şekil 8.5’de gösterilen ASCOTT markasının CC1000IP modeli kullanılmıştır.



Şekil 8.5 : ASCOTT çevrimsel korozyon test kabini.

8.2.5. Bakırla hızlandırılmış asetik asit tuzu püskürtme (CASS) testi

Bakırla hızlandırılmış asetik asit tuzu püskürtme testi DIN 50 021 standartına göre yapılmıştır. İlk olarak, sodyum klorür çözeltisine litre başına 1 gr Bakır (II) Klorür, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eklenir. Daha sonra pH değeri, asetik asit kullanılarak ayarlanır ve böylece hem püskürtülecek çözelti hem de toplanan çözelti 23 ± 2 °C’de 3,1 ila 3,3 pH değerine sahip olacaktır. PH değeri cam elektrot kullanarak ölçülür. Toplanan çözelti, litre başına 50 ± 2 g sodyum klorür konsantrasyonuna sahip olacaktır. Test kabini içerisindeki numune parçaya 50 ± 2 °C sabit sıcaklıkta püskürtme işlemi yapılır. [54] Hedeflenen test süreleri Merceces DBL 7391 standartına uygun olacak şekilde seçilmiştir [55]. Bu çalışma sonrası hedeflenen CASS testi dayanım süreleri Çizelge 8.11’de verilmiştir.

Çizelge 8.11 : Hedeflenen CASS testi dayanım süreleri [55].

Kaplama Türü	CASS Testi
Kataforez Kaplama	168 saat
Çinko Lamelli Kaplama	168 saat
Toz boya kaplama	144 saat

Bu test, koruyucu bir kaplamanın uygunluğunu tahmin etmek için kaplanmış numunelere aşındırıcı bir saldırı veren, hızlandırılmış bir korozyon testi şeklindedir. Test sonrası yüzeyde kabarcıklanma, test öncesi yüzeye çizilen krosta ilerleme ve kırmızı pas olmamalıdır [55].

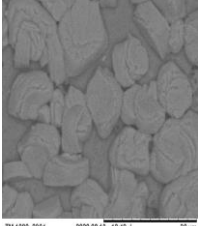
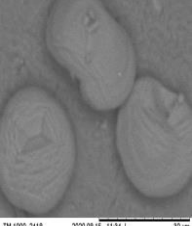
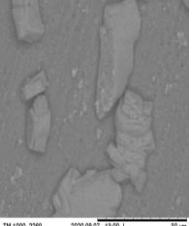
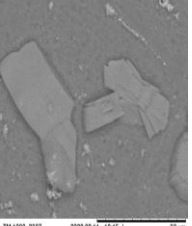
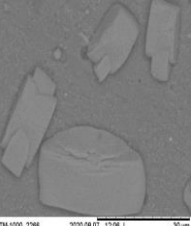
9. BULGULAR VE TARTIŞMA

5005 ve 5754 Alüminyum alaşımlı plakalar üzerinde kaplama prosesi sırasında ve kaplama sonrasında yapılan deneysel değerlendirmeler aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir.

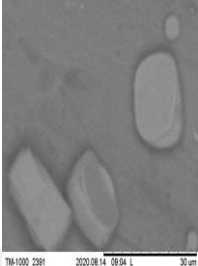
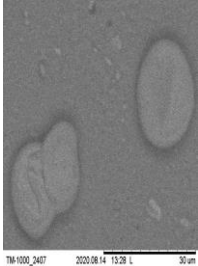
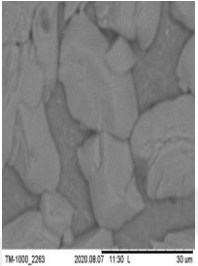
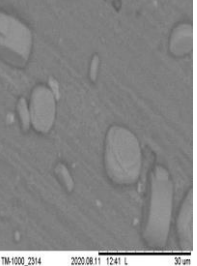
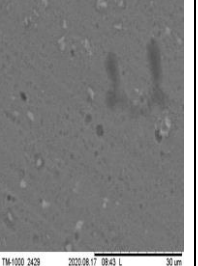
9.2. SEM Cihazı ile Fosfat Kristal Görünümleri

Çizelge 9.1 ve Çizelge 9.2’de fosfat kaplama sonrası taramalı elektron mikroskobu (SEM cihazı) ile 3000 µm büyütmede incelenen 5005 ve 5754 tipi alaşımlı alüminyum yüzeyler üzerindeki uygun olan ve uygun olmayan fosfat kristal görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 9.1 : 5005 alüminyum alaşımlı plaka üzerindeki fosfat kristal görüntüleri

5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
					
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.2 : 5754 alüminyum alaşımlı plaka üzerindeki fosfat kristal görünümleri

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
					
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

9.3. Kuru Yapışma Testi Sonuçları

Fosfat kaplanmış alaşımlı alüminyum plakalar üzerine kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplama yapılmıştır.

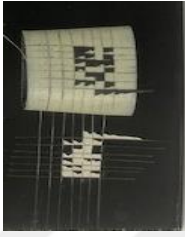
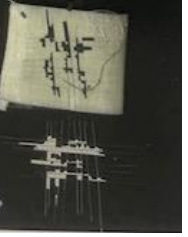
Fosfat kaplama sonrası yapılan çinko lamelli kaplama yapılmış plakalar üzerinde kuru yapışma testi sonrası bant çekme işlemi yapılmış ve tüm çinko lamelli kaplama denemelerinde test sonucu boyanın uygun olmayan şekilde kalktığı görülmüştür. Bunun sonucu olarak çinko lamelli kaplama yapılmış plakalar için diğer tüm testler başlatılmadan durdurulmuştur.

Kataforez ve toz boya kaplama yapılmış plakalar üzerinde yapılan kuru yapışma testleri sonrası çekilen bant işleminde 5005 alüminyum alaşımı için 1. deneme; 5754 alüminyum alaşımı için 3. denemeler uygun çıkmıştır. Diğer tüm denemeler kuru yapışma testinde kaldığı için diğer tüm testler başlatılmadan durdurulmuştur.

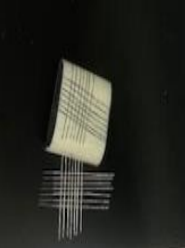
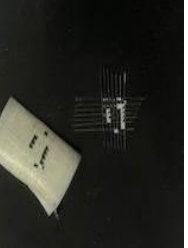
Değerlendirmeler Çizelge 8.9’da verilmiş olan kriterlere uygun olacak şekilde yapılmıştır.

Kataforez kaplama sonrası yapılan kuru yapışma testi sonuçları Çizelge 9.3 ve Çizelge 9.4’te verilmiştir.

Çizelge 9.3 : 5005 Kataforez kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları

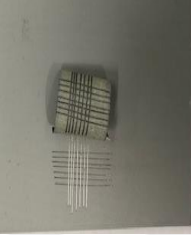
5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
					
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.4 : 5754 Kataforez kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları

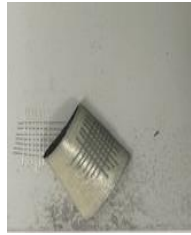
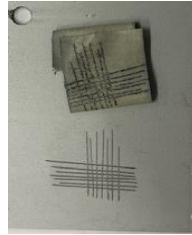
5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
					
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

Çinko lamelli kaplama sonrası yapılan kuru yapışma testi sonuçları Çizelge 9.5 ve Çizelge 9.6’da verilmiştir.

Çizelge 9.5 : 5005 Çinko lamelli kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları

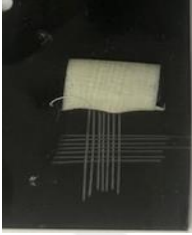
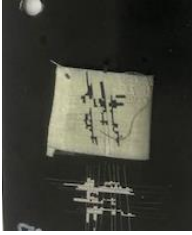
5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
					
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.6 : 5754 Çinko lamelli kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
					
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Toz boya kaplama sonrası yapılan kuru yapışma testi sonuçları Çizelge 9.7 ve Çizelge 9.8’de verilmiştir.

Çizelge 9.7 : 5005 Toz boya kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları

5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
					
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.8 : 5754 Toz boya kaplama sonrası kuru yapışma test sonuçları

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
					
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

9.3. Nem Direnci Testi Sonuçları

Fosfat kaplanmış alaşımlı alüminyum plakalar üzerine kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamalar sonrası ilk test olan kuru yapışma testini geçemeyen çinko lamelli kaplı plakaların nem direnci başlatılmamıştır. Kuru yapışma testi sonrası tüm plaka denemelerinde yüzeye atılan cross-cut sonrası bant çekilmiş ve yüzeydeki boyanın standart dışı kalktığı gözlemlenmiştir. Testler sadece kuru yapışma testini geçen kataforez ve toz boya kaplı denemeler için başlatılmıştır. Nem direnci testi toplamda 500 saat süren bir testtir. 500 saat bitiminde kuru yapışmada olduğu gibi metal yüzeyine cross-cut ile çizik atılır ve sonrasında bant çekme işlemi yapılır. Bu işlem sonrası standarta uygun olup olmadığı değerlendirilir.

Değerlendirmeler Çizelge 8.9’da verilmiş olan kriterlere uygun olacak şekilde yapılmıştır.

Kataforez kaplama sonrası yapılan nem direnci testi sonuçları Çizelge 9.9 ve Çizelge 9.10’te verilmiştir.

Çizelge 9.9 : 5005 Kataforez kaplama sonrası nem direnci test sonuçları

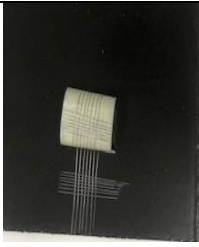
5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.10 : 5754 Kataforez kaplama sonrası nem direnci test sonuçları

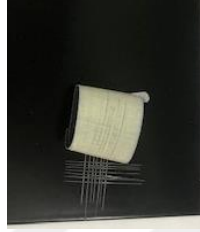
5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

Toz boya kaplama sonrası yapılan nem direnci testi sonuçları Çizelge 9.11 ve Çizelge 9.12’de verilmiştir.

Çizelge 9.11 : 5005 Toz boya kaplama sonrası nem direnci test sonuçları

5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.12 : 5754 Toz boya kaplama sonrası nem direnci test sonuçları

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

9.4. CASS Testi Sonuçları

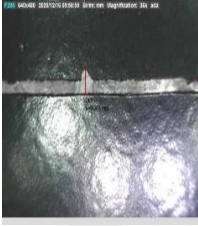
Fosfat kaplanmış alaşımlı alüminyum plakalar üzerine kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplama yapılmıştır.

Çinko lamelli kaplama yapılmış denemeler sonrası kuru yapışma testi uygun olmadığından, diğer ön değerlendirme testi olan nem direnci testi başlatılmamıştır ve bu durum göz önüne alınarak devamında yapılacak tüm testler durdurulmuştur ve sonuç olarak parçalar bakırla hızlandırılmış asetik asit tuzu püskürtme testi olan CASS testine başlatılmamıştır.

500 saat süren nem direncini testi sonrası yapılan değerlendirmeler sonrasında test sonuçları uygun çıkan kataforez ve toz boya kaplama denemeleri için CASS testleri başlatılmıştır.

Kataforez kaplama sonrası yapılan CASS testi sonuçları Çizelge 9.13 ve Çizelge 9.14'te verilmiştir.

Çizelge 9.13 : 5005 Kataforez kaplama sonrası CASS testi sonuçları

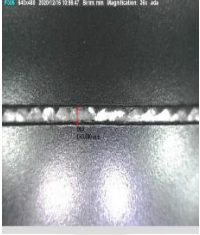
5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.14 : 5754 Kataforez kaplama sonrası CASS testi sonuçları

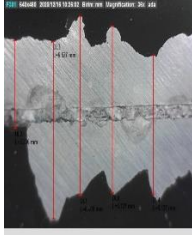
5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

Toz boya kaplama sonrası yapılan CASS testi sonuçları Çizelge 9.15 ve Çizelge 9.16'de verilmiştir.

Çizelge 9.15 : 5005 Toz boya kaplama sonrası CASS testi sonuçları

5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.16 : 5754 Toz boya kaplama sonrası CASS testi sonuçları

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

9.5. Çevrimsel Korozyon Testi Sonuçları

Ön değerlendirme testleri olan kuru yapışma ve nem direnci testlerini geçemeyen çalışmaların çevrimsel korozyon testleri başlatılmamıştır.

Kuru yapışma ve nem direnci testini geçen kataforez ve toz boya kaplama çalışmaları için çevrimsel korozyon testleri başlatılmıştır. Renault 47-01-000-E standartına uygun ve 1 çevrim 24 saat olacak şekilde kataforez kaplamalı çalışmalar 35 çevrim, toz boya kaplamalı çalışmalar 28 çevrim teste maruz bırakılmıştır.

Teste başlatılmadan önce kataforez kaplamalı ve toz boya kaplamalı alaşımlı metal yüzeylere standarta uygun şekilde kros çizdiği atılmıştır ve test bitiminde yüzeye bant çekme işlemi yapılarak krostaki ilerlemeler incelenmiştir.

Bunun yanında test sonrası metal yüzeyinde herhangi bir kabarcıklanma, paslanma veya boya yapışma zafiyeti olup olmadığının değerlendirilmesi yapıldı.

Kataforez kaplama sonrası yapılan çevrim testi sonuçları Çizelge 9.17 ve Çizelge 9.18’te verilmiştir.

Çizelge 9.17 : 5005 Kataforez kaplama sonrası çevrim testi sonuçları

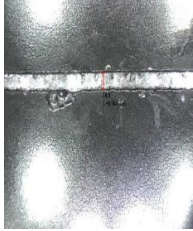
5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.18: 5754 Kataforez kaplama sonrası çevrim testi sonuçları

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

Toz boya kaplama sonrası yapılan çevrim testi sonuçları Çizelge 9.19 ve Çizelge 9.20’te verilmiştir.

Çizelge 9.19 : 5005 Toz boya kaplama sonrası çevrim testi sonuçları

5005	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 7 dk.	Fosfat 8 dk.	Fosfat 9 dk.	Fosfat 10 dk.	Fosfat 6 dk.
	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn
		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

Çizelge 9.20 : 5754 Toz boya kaplama sonrası çevrim testi sonuçları

5754	Çalışma 1	Çalışma 2	Çalışma 3	Çalışma 4	Çalışma 5
	Flor 500 ppm	Flor 600 ppm	Flor 700 ppm	Flor 800 ppm	Flor 900 ppm
	Fosfat 8 dk	Fosfat 9 dk	Fosfat 10 dk	Fosfat 6 dk	Fosfat 7 dk
	Aktivasyon 85 sn	Aktivasyon 45 sn	Aktivasyon 55 sn	Aktivasyon 65 sn	Aktivasyon 75 sn
	Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.		Test başlatılmadı.	Test başlatılmadı.
	Uygun değil	Uygun değil	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

10. SONUÇLAR VE YORUMLAR

5005 ve 5754 türü alüminyum alaşımlı plakalar üzerine fosfat kaplama ve fosfat kaplı yüzeyler üzerine ayrı ayrı kataforez kaplama, çinko lamelli kaplama ve toz boya kaplama denemeleri yapılmıştır. Toplamda 30 farklı deneme yapılmış ve her bir deneme sonrası parçalara ön değerlendirme için kuru yapışma testi yapılmıştır.

Kuru yapışma testi sonrası çinko lamelli kaplama yapılan tüm denemelerin sonucu uygunsuz olarak çıkmıştır ve devamında yapılması gereken nem direnci, CASS testi ve çevrimsel korozyon testleri başlatılmadan durdurulmuştur.

Kataforez kaplama ve toz boya kaplama işlemi yapılmış denemelerden;

- 5005 için 1. deneme
- 5754 için 3. deneme

Çalışmalarının kuru yapışma test sonuçları uygun çıkmıştır. Sonrasında nem direncine atılan bu iki deneme çalışması test sonrası yapılan değerlendirmede yine uygun çıkmıştır.

Bu ön değerlendirme testleri olan kuru yapışma ve nem direnci testlerini geçen deneme çalışmalarının ana hedef testler olan CASS ve çevrimsel korozyon testleri başlatılmıştır.

CASS testi sonrasında, Mercedes-Benz DBL 7391 standardına uygun olacak şekilde yapılan değerlendirmede alüminyum alaşımlı metal yüzeylerde herhangi bir boya kopması, kabarcıklanma ve görsel kusur görülmemiştir. Test öncesi metal yüzeye standarda uygun atılmış kros çizdiği üzerinde yapılan değerlendirmede kros üzerindeki ilerlemenin;

- 5005 1. deneme için kataforez ve toz boya kaplamada krosdaki ilerleme uygun çıkmıştır.

- 5784 3. deneme için kataforez kaplamada krosdaki ilerleme uygun çıkmış, toz boya kaplamada sonuç uygun değil çıkmıştır.

Çevrimsel korozyon testi sonrasında, Renault 47-01-000-E standardına uygun olacak şekilde yapılan değerlendirme yüzeyde herhangi bir blister veya görsel bir kusur görülmemiştir.

Test öncesi metal yüzeye standarda uygun atılmış kros çizdiği üzerinde yapılan değerlendirmede kros üzerindeki ilerlemenin;

- 5005 1. deneme için kataforez ve toz boya kaplamada krosdaki ilerleme uygun çıkmıştır.
- 5754 3. deneme için kataforez ve toz boya kaplamada krosdaki ilerleme uygun çıkmıştır.

Tüm çalışmalar ve değerlendirmeler sonrası yapılan ön performans ve ana testler sonrası uygun olarak değerlendirilen çalışmalar;

5005 alüminyum alaşımında,

- 1. Çalışma : 500 ppm Flor + 7 dk Fosfat + 65 sn Aktivasyon + Kataforez kaplama

5754 alüminyum alaşımında,

- 3. Çalışma : 700 ppm Flor + 10 dk Fosfat + 55 sn Aktivasyon + Kataforez kaplama

Bu sonuçlar ışığında, 5005 ve 5754 alüminyum magnezyum alaşımlı yüzeyler üzerine yapılacak organik kaplamalar sonrası en uygun ve ek kaliteli ürün Kataforez kaplama prosesiyle elde edilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Url-1 <www.aluminum.org> (Erişim tarihi : 12.03.2020).
- [2] Uchida, H., Yoshida, H. (1996). *Aluminum and Magnesium for Automotive Applications*, The Minerals, Metals & Materials Society, s.97.
- [3] Dündar, M., Güngör, G. (2002). *Otomotiv Sektöründe Alüminyum Uygulamaları ve Sürekli Döküm Tekniği ile Üretilmiş Alüminyum Levha Alaşımları*, s.80-95.
- [4] Kılınç, M. (2019). *Kataforez Kaplama Üzerine Solvent Bazlı ve Su Bazlı Lamelli Kaplama Uygulamaları ile Oluşacak Dupleks Kaplamanın Korozyon ve Ömür Testine Etkisinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [5] GÜNGÖR, G. (2007). *Boya Bilgisi*, Kimya Mühendisleri Odası, Ankara.
- [6] Altmışoğlu, A. (1995). *Alaşımlar Ders Notları*, İ.T.Ü Kimya - Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Fakültesi, İstanbul.
- [7] Metin, O. (1973). *Alüminyum-Silisyum Alaşımlarında Silisyumun Malzeme Mukavemetine Etkisi* (Bitirme Ödevi), İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [8] Eruslu, N., Altmışoğlu, TAPTIK, Y. (1990). *Alaşımlar Ders Notları*, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak., s. 86-97.
- [9] Ünal, N. (1987). *Alüminyum Alaşımları ve Isıl işlemleri*(Bitirme Ödevi), İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [10] Oguz, B. (1990). *Demir dışı Metallerin Kaynağı Metalurji-Uygulama*, Oerlikon Yayınları, İstanbul.
- [11] Öksüz, C. (1996). *Yüksek Mukavemetli (2024,6061,7075) Alüminyum Alaşımlarının Jominy Yöntemi ile Su verme Duyarlılığı* (Yüksek Lisans Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Torabian, H., Pathal, J.P. (1994). *On Wear Characteristics of Loaded Al-Si Alloys*, 177, s. 47-54.
- [13] Raju, I.S., Newman, J.C. (1992). *Stress-Intensity Factors for a Wide range of Semielliptical Surface Crack in Finite-Thickness Plates*, Engineering Fracture Mechanics, 11, s. 817-829.
- [14] **Metals Handbook** (1979). *American Society for Metals*, 2.
- [15] Sarıtaş, S. (1995). *Engineering Metallurgy and Materials*, s. 195-196.
- [16] Sarsılmaz, F. (2008). *Sürtünme karıştırma kaynak yöntemi ile birleştirilmiş AA7075/AA6061 kaynaklı bağlantıların mikroyapı ve mekanik özelliklerinin araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi) Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, s. 4–16.
- [17] Davis, J.R. (2000). *Corrosion, Understanding the basic*. ASM International, s. 1-563.

- [18] **ISO/TC 156.** (2015). *Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions (ISO 8044:2015)*, Trilingual version EN ISO 8044:2015.
- [19] **Schweitzer, P. A.** (2010). *Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*, Taylor and Francis Group, LLC, s. 1-369.
- [20] **Pearce, J.** (2001). *Abstracted from Materials information Service*, edited by *Dominic Lodge* Erişim adresi <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=91> (Erişim tarihi :02.07.2020).
- [21] **Brycki, B. E. Kowalczyk, I. H. Szulc, A. Kaczerewska, O. & Pakiet, M.** (2017). *Organic Corrosion Inhibitors*, Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, 1, s. 3-23.
- [22] **Chaturvedi, T. P.** (2009). *An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys)*, Indian Journal of Dental Research, 20, s. 8-91.
- [23] **Özdemir, E.** (2019). *Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılan Bazı N-süstitüe Amino Asitlerin Kuantum Mekaniksel Olarak İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, s. 1-50.
- [24] **Kakani, S.L. ve Kakani, A.** (2004). *Material Science*, New Age International, Daryaganj, Delhi, s. 382-394,
- [25] **Batchelor, A.W., Lam, L.N. ve Chandrasekaran, M.** (2002). *Materials Degradation and its Control by Surface Engineering*, Imperial College Press, London, s. 219-225.
- [26] **Berk, V.** (2004). *Yüzey işlemler teknolojileri* ,1, s. 6-7.
- [27] **Lawrance, J. D.** (1963). *Electroplating Engineering Handbook* , New York, 4 .
- [28] **Narayanan, S.** (2005). *Surface Pretreatment By Phosphate Conversion Coatings*, s. 167-189.
- [29] **Kojima, R., Nomura, K. and Ujikara, Y.** (1982). *J. Japanese Soc. Colour. Mater*, s. 55-365.
- [30] **Sugaya, I and Kondo, S.** (1963). *J. Japanese Soc. Colour. Mater*, s.36-283.
- [31] **Zimmermann, D, Munoz, A.G. and Schultze, J.W.** (2003). *Microscopic local elements in the phosphating process*.
- [32] **Özcanak, T.** (2008). *Kataforez Kaplama Öncesinde Yüzey Hazırlama, Kurutma ve Kaplama Proseslerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] **Satake, M, Nagahiro, T.** (1990). *Physical Chemistry*, New Delhi.
- [34] **Elsevier** (2005) *Metal Finishing Organic Finishing Guidebook and Directory*.
- [35] **Sugimaru, S., Tanaka, S., Hikita, N., Ohba, H., Yoshie, A., & Nishida, S.** (2007). *Zinc Alloy Coated Steel Wire with High Corrosion Resistance*. Nippon Steel Technical Report, s. 96.
- [36] **Vu, T. N.** (2012). *Selective dissolution from Zn-Al alloy coatings on steel. Material chemistry*. Universite Pierre et Marie Curie-Paris, 6, s. 41.

- [37] Sugimura, S. & Liao, J. (2016). *Long-term corrosion protection of arc spray Zn-Al-Si coating system in dilute chloride solutions and sulfate solutions*. Surface & Coatings Technology, 302, s. 398-409.
- [38] URL-38 <https://www.fabory.com/en/center/technical/surface_treatments/zinc_flake_coatings> (Erişim tarihi: 15.05.2019).
- [39] Ulubayrak, S. (2020). *Metal Parçalar Üzerine Fosfat Ve Su Bazlı Lamelli Kaplama Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Bilecik şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- [40] Holmes, A. L., Wise, S. S., Wise, J. P. (2008). *Carcinogenicity of hexavalent chromium". The Indian Journal of Medical Research*. 128, s. 353–372.
- [41] Anonim, (2019a). *Toxicological review of hexavalent chromium* (PDF). cfpub.epa.gov. Retrieved 2019-01-14.
- [42] CEN Comité Européen de Normalisation. *EN 13858 Corrosion protection of metals. Non-electrolytically applied zinc flake coatings on iron or steel components*.
- [43] Anonim, (2017b) *Geomet 321/500 Technical Manuel (En).*, Nof Metal Coatings Group
- [44] URL-44 <http://www.boymak.com.tr/tr/_know_how/img/elektrostatik_toz_boya_rehberi.pdf> (Erişim tarihi : 10.10.2020).
- [45] Akzonobel (1999). *Complete Guide to Powder Coatings*.
- [46] ARSLAN, A. (2000). *Üst Yüzey İşlemleri*, Türkiye Halk Bankası, Ankara.
- [47] Canıylmaz, E. (2001). *Kalite Geliştirmede Taguchi Metodu ve Bir Uygulama*, (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi.
- [48] Ross, P.J. (1989). *Taguchi Techniques for Quality Engineering*, McGraw-Hill, Singapore.
- [49] Volvo Car Standard VSC 5740,1049, (2011). *Phosphating*, Y 1049.
- [50] DIN EN ISO 2409, (2007). *Paints and Varnishes–Cross-cut Test*.
- [51] DIN EN ISO 6270-2,(2005) *Paints and Varnishes–Determination of Resistance to Humidity*.
- [52] DIN ISO 11997-1 Cycle B,(2006). *Paints and Varnishes–Determination of Resistance to Cyclic Corrosion Conditions*.
- [53] 47-01-000/--E, RENAULT, (2015) *Protection Against Ambient Corrosive Attack Of Metal Parts And Assemblies Fitted Together On The Vehicle On Assembly*.
- [54] DIN 50 021, (1988). *Salt Spray Testing*.
- [55] DBL 7391, MERCEDES-BENZ, (2008). *Supply Specification Coating / Painting for Parts with High Corrosive Stress*.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : İbrahim ÖK

ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans** : 2013, Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya.
- **Yüksek Lisans** : 2021, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER :

- Ağustos 2016, Uzman Kataforez Yüzey Kaplama San. Tic. A.Ş.
Müşteri Kalite/ Ar-Ge Proses Mühendisi (Devam ediyor)
- Mart 2016, Erdem Çinko Kaplama
Laboratuvar Sorumlusu